

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par

UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA

Préparée au sein de l'école doctorale
Énergie et Environnement ED 305

Et de l'unité de recherche
PROMES – CNRS UPR 8521

Spécialité : **Sciences de l'Ingénieur**

Présentée par

TELEGANG CHEKEM Cédric

**Elaboration de matériaux composites
bifonctionnels charbon actif-TiO₂ à partir des
ressources végétales tropicales pour des
applications de traitement de l'eau par voie solaire**

Soutenance prévue le **09 juin 2017** devant le jury composé de

M. Patrick DROGUI, Professeur, INRS du Québec

Rapporteur

M. Serge CHIRON, Directeur de recherche, IRD Montpellier

Rapporteur

Mme Yvonne BONZI, Professeur, Université de Ouaga 1, Burkina F.

Examinateur

M. Vincent GOETZ, Directeur de Recherche, CNRS-PROMES

Directeur de Thèse

M. Joël BLIN, Professeur associé 2iE/Cirad

Directeur de Thèse

M. Yohan RICHARDSON, Maître assistant (CAMES), 2iE

Encadrant



THESE EN COTUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCE ET TECHNOLOGIE DE L'EAU, DE L'ENERGIE
ET DE L'ENVIRONNEMENT DE 2iE

Spécialité : Environnement

ET

DOCTEUR EN ENERGIE ET ENVIRONNEMENT DE L'UNIVERSITE DE
PERPIGNAN VIA DOMITIA

Spécialité : Sciences de l'Ingénieur

Présentée et soutenue publiquement

Par

TELEGANG CHEKEM Cédric

Le 9 juin 2017

Réf...2iE/2017.....

Elaboration de matériaux composites bifonctionnels charbon actif-TiO₂ à partir des ressources végétales tropicales pour des applications de traitement de l'eau par voie solaire

JURY

M. DROGUI Patrick, Professeur Titulaire, INRS du Québec, Canada	Rapporteur
M. CHIRON Serge, Directeur de Recherche, IRD de Montpellier, France	Rapporteur
Mme BONZI COULIBALY Y., Professeur Titulaire, Université de Ouaga 1, Burkina Faso	Examineur
M. GOETZ Vincent, Directeur de Recherche, CNRS-PROMES, France	Directeur de Thèse
M. BLIN Joël, Docteur, 2iE, Burkina Faso	Co-Directeur de Thèse
M. RICHARDSON Yohan, Maître de Conférences (CNU), 2iE, Burkina Faso	Invité

Laboratoire Biomasse Energie Biocarburant (LBEB, 2iE)

Laboratoire Procédés Matériaux Energie Solaire (PROMES-CNRS, UPVD)

A

CHEKEM Pierre

ZONING Marie Claire

RIP

Le parcours m'aura plusieurs fois appris à « admettre que je m'étais trompé, y compris lorsque personne ne m'accusait d'avoir tort ». Alors j'ai su à chaque fois « corriger le tir ».

R. STENGEL

Ça ne s'arrête jamais hein « Camarade » !!? Il me le disait avec son éternel et indescriptible regard en faisant référence à ce doute récurrent et permanent qui m'aura accompagné et mis à l'épreuve durant cette période importante de ma vie. Le « Camarade » aura été un extraordinaire compagnon de route

Merci « Camarade ».....

Remerciements

La réalisation de ce travail est l'aboutissement d'une coopération fructueuse entre plusieurs organismes et institutions, mais également et surtout entre plusieurs personnes dont les implications multiformes ont été d'un grand soutien.

Avant tous je remercie le Dieu tout puissant pour Ses grâces notamment l'opportunité, la santé et la détermination qu'Il m'aura accordées afin de mener ces travaux de thèse. Egalement pour les circonstances qui m'ont amenées à rencontrer durant la thèse, des personnes aussi géniales les unes que les autres, de différentes nationalités et cultures, de différentes classes sociales, de différentes religions, de différents âges. ..

J'ai une profonde reconnaissance pour Joël BLIN qui a dirigé cette thèse commencée en septembre 2013 à 2iE Ouagadougou, au moment où il est encore à la tête du LBEB. Son retour en France quelques mois plus tard n'a pas empêché qu'il réponde toujours présent pendant les moments déterminants. Le bon déroulement de cette thèse est le fruit de son implication scientifique indéfectible, mais également du bon « coaching humain » dont lui seul a le secret.

J'adresse un grand merci à M. Vincent GOETZ, Co-Directeur de cette thèse, qui dès le premier jour a cru à mes capacités. Sa générosité intellectuelle a permis d'« illuminer » la réflexion menée dans cette thèse, sous l'agréable soleil d'été de Perpignan. Encore plus forte, sa générosité humaine m'a tout simplement permis d'espérer dans les moments de doutes et de garder le sourire dans les moments de difficultés. Merci Vincent.

Je tiens à remercier M. Yohan RICHARDSON pour le choix porté sur ma personne afin de mener ces travaux de thèse. La confiance qu'il m'a accordée et ses encouragements permanents m'ont bien accompagné pendant les moments les plus difficiles. Au-delà de son implication scientifique quotidienne, j'ai bénéficié venant de lui du meilleur accompagnement sur le plan des procédures administratives. Recevez ici M. RICHARDSON l'expression de ma profonde reconnaissance.

A M. Gael PLANTARD du laboratoire PROMES, j'ai une profonde gratitude pour ses précieux conseils et un grand respect pour la généreuse personne qu'il est. La rédaction du manuscrit de thèse a été possible grâce à son bon coaching qui m'a énormément facilité la tâche. Sa capacité incroyable à toujours trouver des solutions me rassurait à chacune de nos rencontres, en particulier lorsqu'il se trouvait en duo « Dupont/Dupond ». L'autre « Dupont » se reconnaitra....

Je remercie également Héra KAROUI du Laboratoire LEDES pour m'avoir prodigué de précieux conseils, en particulier l'interprétation des résultats de DRX.

Un merci aux Directeurs de l'Ecole Doctorale de 2iE Ouagadougou, M. Harouna KARAMBIRI et de l'ED 305 de l'université de Perpignan, M. Didier AUSSEL. Les difficultés de mise en place de la cotutelle ont nécessité un véritable investissement de leurs parts. Comment ne pas remercier dans la foulée les coordonnatrices respectives de ces deux ED à savoir Génèviève Yaméogo et Jocelyne Pla qui ont assuré les aspects administratifs quotidiens, en générale négligées par les thésards. Merci de m'avoir supporté pendant tout ce temps.

Le premier laboratoire à m'accueillir durant cette aventure de thèse a été le LBEB/2iE à Ouagadougou, laboratoire animée par une formidable équipe avec à sa tête M. Sayon SIDIBE à qui j'adresse toute ma reconnaissance pour son soutien multiforme et ses encouragements. De l'enseignant chercheur aux thésards, en passant par les ingénieurs et techniciens du labo, tous ont été simplement formidables : Marie, Igor, Natty, Séverin, Odilon, Aziz, Innocent, Eric, Paul Alain, Aristide, Grâce, Linda, Gloria, Lae Titia. Et tous les stagiaires qui ont participé activement à l'animation et à la vie du labo.

J'ai également effectué plusieurs séjours au Cirad de Montpellier, dans l'unité de recherche BioWooEB. J'adresse ma profonde reconnaissance à toutes ces personnes qui ont su à chaque fois faciliter mon intégration dès les premiers instants de mes passages au sein de l'équipe, parfois de très courtes durées. Je pense à Ghislaine et Jérémy les techniciens « infatigables » et les assistantes Nathalie et Jacqueline pour la bonne organisation des procédures de mobilités. Un merci également aux collègues et amis doctorants de l'unité, plusieurs d'entre eux ayant à ce jour déjà soutenu leur Doctorat : Miguel, Brice, Simon, Kim et Lucélia. Les soirées magiques passées ensemble dans les buvettes de « La Comédie » resteront à jamais gravées dans ma mémoire.

Je suis reconnaissant à l'endroit de l'équipe du laboratoire PROMES-CNRS. Un premier merci est adressé à M. Laurent THOMAS, Directeur adjoint du laboratoire qui a à chaque fois facilité les procédures administratives pour les différents séjours effectués au labo. Une reconnaissance envers les techniciens Yonko, Gilles, Eric BECHE et Daniel PERARNAU, les assistantes et gestionnaires Françoise, Sandrine et Armelle, et les informaticiens Fayçal et Philippe. Un merci à ma collègue et amie Monica pour son précieux soutien, et aux autres thésards du labo : Aurelie, Marianne, Harold, Alphousseyni.

Au cours de cette thèse, j'ai effectué un stage à l'Institut Européen des Membranes (IEM) de Montpellier où j'ai bénéficié d'un plateau technique de pointe. L'occasion m'est donnée de remercier l'administration de l'IEM et les personnes qui m'y ont accueillies et accompagnées. Je vais citer dans un premier temps Anne JULBE qui m'a accepté dans son équipe et a participé activement à mon comité de thèse. Je lui adresse ici toute ma profonde gratitude. J'adresse aussi un grand merci à Martin DROBEK pour son accueil chaleureux et l'accompagnement scientifique et administratif qu'il m'a accordé. Merci pour ta rigueur et ton sens du travail. Un merci également à M. André AYRAL pour m'avoir guidé dans le choix de la technique sol gel mise sur pied dans cette étude et à Cyril VALLICARI pour les analyses de caractérisation des matériaux.

Je suis reconnaissant auprès du Cirad et du Service de la Coopération et de l'Action Culturelle (SCAC) de l'Ambassade de France à Yaoundé, pour les soutiens financiers apportés pendant le déroulement de la thèse.

Malgré les périodes « interminables » de chaleur, j'aurais également passé des moments forts intenses à Ouaga grâce à des personnes que j'ai eu la chance de rencontrer, notamment les collègues et ami(e)s thésard(e) avec qui les occasions n'ont pas manqué pour se marrer : Edem, Decroly, les Eric Serges, Paul Alain, Aristide, Manu, David, Gabin, Alain, Lae Titia, Grâce, Linda, Gloria, Gaëlle. Aux membres du club « Tennis » en particulier Dr Eric SOSSOU et le coach Yacou. Aux « frangins » de Ouaga, Calvin, Legrand et Nasser.

Merci à Micheline, à ma « Burkinabée » Nadine « le pardon est noble ». Tu es ma preuve que le Burkina est un pays de personnes intègres. Que Dieu veille sur toi.

A mes deux amis de toujours Ludovic et Hermann. Merci les gars !

Malgré l'éloignement géographique, ma famille a toujours été une véritable source d'inspiration. Merci à mes frères et sœurs : Bruno, Patrick, Josselin, Nathalie, Laurette, Stéphanie, Armand, Sylvianne, Juliette, Laience, Lionel, Fabrice, Nélita. Aux mamans Suzanne et Evérine. A ma grand-mère Christine. A mes Oncles Pierre Marie et Martin et leur adorables épouses Rachelle et Epolite. A mes cousins et cousines en particulier Anne Marie, Aïcha, Anderson, Honoré, Armelle, Hanane, Jean Marie, Blandine, Adeline et Christelle.

Cédric.

Sommaire

Remerciements.....	1
Introduction Générale.....	1
Partie A. La qualité de l'eau et les techniques avancées de traitement : cas spécifique de la photocatalyse hétérogène sur les matériaux composites CA-TiO₂	7
A.1 Introduction	7
A.2 Pollution des eaux et enjeux socioéconomiques et environnementales	9
A.2.1 L'eau : une ressource naturelle à protéger	9
A.2.2 Les différents types de pollution.....	10
A.2.2.1 Pollution microbiologique	11
A.2.2.2 Pollution chimique.....	11
A.2.3 Les polluants biorécalcitrants émergents dans le contexte socioéconomique de l'Afrique subsaharienne	14
A.3 Méthodes de dépollution de l'eau : des procédés conventionnels vers les procédés d'oxydation avancée.....	15
A.3.1 Introduction.....	15
A.3.2 Elimination de la matière organique par des techniques classiques de dépollution de l'eau	15
A.3.2.1 Les traitements biologiques	16
A.3.2.2 Les traitements physiques.....	16
A.3.2.3 Les traitements chimiques.....	17
A.3.2.4 Conclusion partielle	17
A.3.3 Les procédés d'oxydation avancée.....	17
A.3.3.1 Procédés d'oxydation avancée par voie chimique homogène.....	18
A.3.3.2 La photocatalyse hétérogène	18
A.3.4 Le TiO ₂ en photocatalyse hétérogène	21
A.3.4.1 Le TiO ₂ : un matériau « durable » et photoréactif.....	22
A.3.4.2 Les contraintes liées à technique de photocatalyse hétérogène sur le TiO ₂	24
A.3.4.2.1 La séparation post traitement.....	24
A.3.4.2.2 Les phénomènes de recombinaison des charges	25
A.3.4.2.3 La source de lumière	25
A.3.4.3 Amélioration des propriétés du TiO ₂ par dopage avec des éléments chimiques.....	26
A.3.4.4 La photocatalyse solaire sur le TiO ₂	26
A.3.4.4.1 La ressource solaire	26
A.3.4.4.2 Les limites de la photocatalyse solaire	27
A.3.5 Conclusion partielle	28
A.4 Matériaux CA-TiO ₂ en photocatalyse hétérogène	29
A.4.1 Introduction.....	29
A.4.2 L'adsorption sur le charbon actif.....	30
A.4.2.1 Le principe de l'adsorption	30
A.4.2.2 Les propriétés des charbons actifs	32
A.4.2.2.1 La porosité des charbons actifs	32
A.4.2.2.2 Les fonctions de surface des charbons actifs	33
A.4.2.3 Synthèse des charbons actifs.....	34

A.4.2.3.1 Les matières premières utilisées pour la synthèse des charbons actifs.....	34
A.4.2.3.2 Les méthodes et mécanismes de synthèse du charbon actif.....	35
A.4.2.4 La régénération des charbons actifs.....	39
A.4.2.4.1 La régénération par voie physique	39
A.4.2.4.2 La régénération microbiologique :	40
A.4.2.4.3 La régénération par voie chimique.....	41
A.4.2.4.4 Concept d'auto-régénération des charbons actifs par photocatalyse	41
A.4.3 Voies de synthèse des matériaux composites CA-TiO ₂	42
A.4.3.1 Les précurseurs de TiO ₂ utilisés pour la synthèse des matériaux CA-TiO ₂	43
A.4.3.1.1 Les précurseurs organiques de TiO ₂	43
A.4.3.1.2 Les poudres commerciales de TiO ₂	44
A.4.3.2 Voies de fixation des nanoparticules de TiO ₂ sur le charbon actif	44
A.4.3.2.1 Fixation des nanoparticules TiO ₂ par voie sol gel.....	45
A.4.3.2.2 Fixation des nanoparticules TiO ₂ par voie de dépôt en phase vapeur	46
A.4.3.2.3 Infiltration du charbon actif par des suspensions de nanoparticules TiO ₂	47
A.4.4 Conclusion partielle.....	47
A.5 Modélisation des mécanismes de photocatalyse sur les matériaux CA-TiO ₂	49
A.5.1 Modélisation des phénomènes d'adsorption des polluants sur les matériaux poreux	50
A.5.1.1 Les modèles d'isothermes d'adsorption des polluants sur les matériaux poreux	50
A.5.1.1.1 Le modèle d'isotherme de Langmuir.....	51
A.5.1.1.2 Modèles d'isotherme d'adsorption de Freundlich	52
A.5.1.2 Les modèles de cinétiques d'adsorption d'un polluant sur un matériau poreux.....	52
A.5.2 Les modèles de cinétiques de photodégradation d'un polluant en catalyse hétérogène..	54
A.5.2.1 Le modèle cinétique de Langmuir–Hinshelwood (L-H)	54
A.5.2.2 Autres modèles de cinétiques de dégradation d'un polluant en catalyse hétérogène	56
A.5.3 Modèles de couplage des phénomènes d'adsorption et de photodégradation.....	58
A.6 Conclusion et objectifs de l'étude.....	61
Partie B. Synthèse et caractérisation physico-chimique des catalyseurs CA-TiO₂	63
B.1 Introduction	63
B.2 Synthèse des charbons actifs	65
B.2.1 Matériel biologique : les biomasses	65
B.2.1.1 Les coques de noix de karité.....	65
B.2.1.2 Le bois d'eucalyptus	66
B.2.2 Méthodes de caractérisation des biomasses utilisées pour la synthèse des charbons actifs	67
B.2.3 Méthodologie expérimentale de synthèse des charbons actifs	67
B.2.3.1 Imprégnation des biomasses par les agents chimiques activant	67
B.2.3.2 Pyrolyse des biomasses imprégnées d'agents chimiques activant	68
B.2.3.3 Variation des paramètres expérimentaux pour la synthèse des charbons actifs : le plan d'expérience	69
B.2.4 Détermination de la capacité d'adsorption des charbons actifs.....	74
B.2.4.1 Détermination de l'indice d'iode des charbons actifs	74
B.2.4.2 Détermination de l'indice de bleu de méthylène des charbons actifs	75
B.2.4.3 Détermination de l'indice du phénol des charbons actifs.....	75

B.3	Elaboration des matériaux CA-TiO ₂	76
B.3.1.1	Caractéristiques du précurseur de TiO ₂ : le TIP	76
B.3.1.2	Protocole de fixation du TiO ₂ sur le CA.....	77
B.3.2	Synthèse des matériaux CA-TiO ₂ par imprégnation du CA avec le sol commercial de TiO ₂	78
B.3.2.1	Caractéristiques du précurseur de TiO ₂ : le sol commercial de TiO ₂	78
B.3.2.2	Protocole de fixation du TiO ₂ sur le CA.....	79
B.3.3	Imprégnation directe de la biomasse par le sol commercial de TiO ₂	79
B.4	Nomenclature des matériaux hybrides CA-TiO ₂	81
B.5	Techniques instrumentales et analytiques de caractérisation du CA et des matériaux hybrides CA-TiO ₂	82
B.5.1	La microscopie électronique à balayage	82
B.5.2	La spectroscopie X à dispersion d'énergie	83
B.5.3	La diffraction aux rayons X	83
B.5.4	La spectroscopie à photoélectrons X	84
B.5.5	La technique d'adsorption désorption à l'azote	85
B.5.6	L'analyse thermogravimétrique	85
B.5.7	Détermination des groupes fonctionnels acides et basiques à la surface des CA	86
B.6	Influence des paramètres de synthèse sur les propriétés d'adsorption des charbons actifs.....	87
B.6.1	Introduction.....	87
B.6.2	Composition chimique des biomasses utilisées pour la synthèse des charbons actifs.....	87
B.6.3	Statistiques générales de la variation de la capacité d'adsorption dans la « population » des charbons actifs élaborés.	90
B.6.4	Influence des paramètres quantitatifs sur les propriétés d'adsorption des charbons actifs.	92
B.6.5	Influence des paramètres qualitatifs sur les propriétés d'adsorption des charbons actifs	95
B.6.6	Conclusion partielle et choix des charbons actifs	97
B.7	Caractéristiques physico-chimique des charbons actifs et des matériaux CA-TiO ₂	99
B.7.1	Introduction.....	99
B.7.2	Caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs présélectionnés.	99
B.7.2.1	Morphologie des surfaces des charbons actifs	99
B.7.2.2	Texture poreuse des charbons actifs présélectionnés	102
B.7.2.3	Les fonctions chimiques de surface des charbons actifs présélectionnés	103
B.7.2.4	Conclusion sur les charbons actifs présélectionnés	106
B.7.3	Caractéristiques physico-chimiques des matériaux hybrides CA-TiO ₂	106
B.7.3.1	Teneur en TiO ₂ des matériaux CA-TiO ₂	107
B.7.3.2	Morphologie des surfaces développées sur les matériaux CA-TiO ₂	109
B.7.3.3	Structure cristalline des matériaux CA-TiO ₂	113
B.7.3.4	Résultats de l'analyse XPS	117
B.7.3.5	Structure poreuse des matériaux CA-TiO ₂ issus des différentes voies de synthèse .	117
B.8	Conclusion	122
Partie C. Etude des performances des catalyseurs CA-TiO₂ : adsorption et photodégradation du phénol en milieu aqueux.....		125
C.1	Introduction	125
C.2	Protocole expérimental.....	127
C.2.1	Banc d'expérimentation	127

C.2.2 Le polluant : le phénol	128
C.2.3 Mode opératoire des expériences d'adsorption et de photocatalyse.....	131
C.2.3.1 Détermination expérimentale des vitesses d'adsorption et des cinétiques de photocatalyse	131
C.2.3.1.1 Procédures expérimentales.....	131
C.2.3.1.2 Expression des résultats	132
C.2.3.2 Détermination des isothermes d'adsorption du phénol	133
C.2.3.3 Evaluation de la stabilité mécanique des matériaux CA-TiO ₂	134
C.3 Isothermes d'adsorption.....	136
C.3.1 Isothermes des matériaux composites CAT.SX	136
C.3.1.1 Influence de la teneur en TiO ₂ sur la capacité d'adsorption du phénol	137
C.3.1.2 Comparaison des capacités d'adsorption du CA et des matériaux composites CAT.SX	139
C.3.1.3 Modélisation des résultats expérimentaux d'isothermes d'adsorption du phénol .	140
C.3.1.3.1 Expression de l'isotherme d'adsorption réduite à la quantité de charbon actif..	141
C.3.1.4 Conclusion partielle sur les isothermes des matériaux CAT.SX.....	143
C.3.2 Isothermes des matériaux CAT.GX.....	144
C.3.2.1 Influence de la teneur en TiO ₂ des matériaux CAT.GX	144
C.3.2.2 Comparaison des capacités d'adsorption du CA et des matériaux CAT.GX	144
C.3.2.3 Modélisation des isothermes d'adsorption du phénol par les matériaux CAT.GX...	146
C.3.3 Isothermes des matériaux CAT.SBX.....	146
C.3.4 Analyse comparative des isothermes des matériaux composites CA-TiO ₂ de différentes familles	148
C.3.5 Conclusion partielle	149
C.4 Profils de cinétiques d'adsorption du phénol par les matériaux CA-TiO ₂	150
C.4.1 Cinétiques d'adsorption du CA et des TiO ₂ purs	150
C.4.2 Cinétiques d'adsorption des matériaux composites CA-TiO ₂	151
C.5 Activité photocatalytique des matériaux CA-TiO ₂ : étude comparative	154
C.5.1 Introduction.....	154
C.5.2 Activité photocatalytique des matériaux TiO ₂ purs	155
C.5.3 Activité photocatalytique des matériaux CA-TiO ₂	156
C.5.3.1 Etude comparative des courbes de cinétiques d'adsorption et de photocatalyse ...	157
C.5.3.2 Performance du TiO ₂ et du matériau composites CA-TiO ₂ : étude comparative	159
C.5.3.3 Influence de la voie de synthèse sur l'activité photocatalytique des matériaux composites	160
C.5.3.4 Influence de la teneur en TiO ₂ sur l'activité photocatalytique des matériaux composites.	162
C.5.4 Détermination du carbone organique total (COT)	164
C.5.5 Stabilité mécanique des catalyseurs CA-TiO ₂	166
C.6 Conclusion	168
Partie D. Modélisation de la bifonctionnalité des catalyseurs CAT.SX pour l'élimination du phénol en solution aqueuse : Recyclage et capacité d'auto régénération.....	171
D.1 Introduction	171
D.2 Utilisation des catalyseurs CAT.SX sur plusieurs cycles d'utilisation	173
D.2.1 Protocole expérimental.....	173

D.2.2 Profil cinétique de disparition du phénol sur plusieurs cycles d'utilisation.....	174
D.2.3 Cycles opérés sous irradiation UV alternée.....	177
D.2.4 Conclusion partielle	179
D.3 Modélisation de la cinétique d'élimination du phénol en solution par les catalyseurs CAT.SX	180
D.3.1 Introduction.....	180
D.3.2 Modélisation des cinétiques d'élimination du phénol par les catalyseurs CAT.SX.....	181
D.3.2.1 Etablissement du modèle	181
D.3.2.1.1 Modélisation des vitesses de sorption et des conditions d'équilibre.	181
D.3.2.1.2 Photodégradation du polluant adsorbé	183
D.3.2.1.3 Détermination des coefficients du modèle k_{ads} et α	185
D.3.2.2 Résultats expérimentaux et simulations	186
D.3.2.2.1 Simulation sur des matériaux de différentes compositions.....	187
D.3.2.2.2 Simulation des cinétiques de dégradation dans des solutions polluées à différentes concentrations initiales en phénol	188
D.3.2.2.3 Simulation sur plusieurs cycles.....	189
D.3.3 Illustration schématique de l'élimination du phénol par les catalyseurs CAT.SX	193
D.4 Evaluation technico économique des performances du catalyseur CAT.SX dans une installation de traitement par voie solaire d'une eau polluée par le phénol	197
D.4.1 Introduction.....	197
D.4.2 Critères technico économiques.....	197
D.4.2.1 Critères techniques.....	197
D.4.2.2 Critères économiques.....	198
D.4.3 Analyse comparative de l'utilisation du catalyseur hybride CAT.S25 par rapport aux données de littérature sur l'utilisation du TiO ₂ pur.	200
D.5 Conclusion	202
Conclusion générale et Perspectives	203
Conclusion générale	203
Perspectives.....	207
Références	209
Liste des Figures	215
Liste des Tableaux.....	219
Abréviations	222

Introduction Générale

Au même titre que les enjeux énergétiques, l'accès à la ressource en eau représente l'un des défis majeurs de l'humanité au cours des prochaines décennies. L'eau est un composant essentiel de la nature, exploité de manière multiforme par l'homme pour des besoins de survie sur la planète. La célèbre expression « l'eau c'est la vie » ne saurait être un simple slogan car depuis le début de l'humanité, l'eau est le « carburant » quotidien de tout être vivant (Homme, animaux, végétaux) pour la satisfaction de besoins vitaux (croissance, alimentation, hygiène). Dans la bible, livre de référence de la religion chrétienne, l'eau est présentée comme un composant essentiel de la nature que Dieu a délibérément créé pour faciliter la vie de ses « créatures ». Dans le monde moderne, les ressources en eau représentent un pilier important de croissance économique des pays. Les activités de pêches, agriculture et industrie sont tributaires de l'accès et de la bonne gestion des ressources en eau.

Malgré l'abondance des ressources (~70% de la surface terrestre), de nombreuses populations à travers le monde connaissent des problèmes d'accès à l'eau. L'une des principales causes de cette situation est la répartition inégale de la ressource sur la planète, certaines régions du monde pouvant être 10 fois plus dotées que d'autres, en eau souterraines et de surface [1]. La forte croissance démographique et les changements climatiques contribuent à aggraver la problématique d'accès à l'eau de certaines régions du monde. Outre les aspects quantitatifs, la qualité des ressources en eau est sérieusement menacée par la pollution provenant d'activités anthropiques diverses. Les secteurs agricoles, industriels et ménagers déversent d'importantes quantités de polluants de différentes natures dans les eaux douces, les rendant impropres à l'utilisation. A ce titre, les problèmes de qualité et de quantité de la ressource en eau douce préoccupent l'opinion internationale tout entière, et de ce fait figurent parmi les défis majeurs de la planète à travers les Objectifs du Millénaire pour le Développement Durable (ODD) [2].

Les pays pauvres sont particulièrement affectés par la problématique d'accès à l'eau car ils ne disposent pas de moyens financiers et techniques nécessaires pour d'une part mobiliser la ressource en quantité, d'autre part lutter contre les différentes sources de pollution. Les polluants de l'eau sont de diverses natures chimiques. La recherche de meilleurs rendements dans le secteur agricole, et des produits efficaces dans les industries

(chimiques, pharmaceutiques, textiles et autres industries manufacturières), a favorisé l'utilisation de nombreuses molécules organiques possédant des fonctions nouvelles (pesticides, détergents, colorants, médicaments et autres produits à caractère industriel [3]. Ces composés se retrouvent ensuite dans les effluents industriels déversés dans les cours d'eau, et le caractère toxique de la plupart d'entre eux représente un danger pour la santé de l'Homme et pour l'équilibre de son écosystème d'une manière générale. Une des solutions pour lutter contre ces polluants consiste à utiliser des techniques de traitement de l'eau, destinées à les éliminer. Pour l'élimination de la pollution biodégradable, les techniques basées sur le traitement biologique sont les plus utilisées. Cependant, il existe des familles de polluants organiques qui de par leur nature chimique, sont difficilement éliminées par le traitement par voie biologique : ce sont les polluants biorécalcitrants [4,5]. La résistance des polluants biorécalcitrants nécessite des traitements spécifiques plus efficaces qui s'appuient sur les procédés d'oxydation avancée (POAs).

Les procédés d'oxydation avancée (POA) exploitent le caractère très réactif des composés radicalaires (principalement OH^\bullet) générés dans les milieux réactionnels par diverses techniques, et qui réagissent avec les polluants pour provoquer leur dégradation. Les POAs sont efficaces pour la dépollution des eaux contaminées par les biorécalcitrants mais leur vulgarisation se heurte à des contraintes techniques, environnementales et économiques, en particulier dans les pays pauvres. Toutefois, la photocatalyse hétérogène sur le TiO_2 est un POA particulièrement prometteur qui se distingue des autres procédés par sa simplicité de mise en œuvre. Ce procédé fait intervenir uniquement l'oxygène de l'air pour provoquer les réactions de dégradation du polluant, contrairement à d'autres POAs qui nécessitent des réactifs chimiques qui laissent parfois des résidus toxiques dans l'eau traitée [6]. Aussi, le TiO_2 est un matériau abondant, peu coûteux, qui présente des propriétés intéressantes en termes de stabilité chimique, et de résistance à la corrosion thermique et photochimique [7].

L'activation du TiO_2 par le rayonnement UV solaire (photocatalyse solaire) représente une option prometteuse pour le traitement de l'eau dans les pays bénéficiant d'un fort taux d'ensoleillement. Mais la gestion de la fluctuation de l'ensoleillement représente cependant encore un verrou important pour la mise sur pied des installations de traitement de l'eau par voie solaire [8]. Il est donc important de proposer des alternatives innovantes qui tiennent compte de cette réalité et qui de façon optimale, tire profit d'une ressource certes fluctuante, mais abondante et quasi gratuite. De ce point de vue, la photocatalyse solaire représente indéniablement une opportunité pour les pays de l'Afrique subsaharienne, vu le

fort taux d'ensoleillement qu'ils enregistrent tout au long de l'année. L'Afrique subsaharienne est en effet l'une des régions du monde les plus ensoleillée, avec une moyenne d'irradiation solaire d'environ 2000 KWh.m².an⁻¹ [9]. La sous-région connaît par ailleurs l'un des plus faibles taux au monde en termes d'accès à l'eau et aux systèmes d'assainissement [10], du fait du manque d'infrastructures dédiés. S'appuyer sur l'atout « solaire » pour proposer à ces régions des techniques de traitement « durables » représente un sérieux challenge [11].

En dépit de nombreux atouts associés, notamment pour les applications solaires de traitement de l'eau, l'utilisation du matériau TiO₂ reste limitée par des contraintes liées à la difficulté de sa récupération sous forme de poudre dans les eaux traitées, et à la non maîtrise des composés issus de la dégradation des polluants. Au début des années 1990 [12], est née l'idée de l'association du TiO₂ avec le charbon actif (CA) afin d'obtenir un matériau composite qui combine un certain nombre d'avantages, par rapport au TiO₂ pur. Outre les propriétés photocatalytiques conférées par le TiO₂, les matériaux composites CA-TiO₂ présentent une forte capacité d'adsorption du polluant et de ses produits intermédiaires de dégradation[13]. Pour les applications solaires, la double fonctionnalité adsorption/photocatalyse confère une certaine flexibilité au matériau et limite sa dépendance à aux intermittences de l'ensoleillement[8]. De plus, la récupération du matériau composite est moins onéreuse comparée à l'utilisation du TiO₂ pur, qui nécessite une opération d'ultrafiltration [6,14]. Déjà très utilisés dans la dépollution de l'eau, les CA présentent un certain nombre d'avantages, en particulier lorsqu'ils sont synthétisés à partir des biomasses issues des résidus agricoles. L'Afrique subsaharienne est dotée d'un grand potentiel en biomasses sous forme de résidus agricoles et agroalimentaires, pouvant servir de matières premières « durables » pour la production de ce type de CA[15]. De ce point de vue, la valorisation du double potentiel de la sous-région en résidus de biomasse et en ensoleillement représente une option intéressante pour développer des procédés de traitement de l'eau par voie solaire, qui rencontrent les enjeux de développement durable.

L'élaboration des matériaux CA-TiO₂ performants en photocatalyse hétérogène et recyclables, est donc d'un grand intérêt [13]. Elle vise à obtenir des matériaux composites dans lesquels sont conservées les fonctions d'adsorption et de photocatalyse, apportées respectivement par le CA et le TiO₂. Certaines études ont en effet mis en évidence la perte (partielle ou totale) de l'une des fonctions après l'association des deux entités [13]. Il existe plusieurs techniques d'élaboration des matériaux hybrides CA-TiO₂ basées sur la fixation suivant diverses voies, de nanoparticules de TiO₂ (NPs-TiO₂) sur le CA. Des matériaux

composites remplissant les deux fonctions susmentionnées ont ainsi été élaborées par deux principales voies de dépôt du TiO_2 : le dépôt par voie sol gel [16] et le dépôt en phase vapeur [17]. Ces deux voies, les plus utilisées, sont cependant relativement longues et complexes à mettre en œuvre, nécessitant parfois des réactifs qui impliquent des coûts importants [13]. Quelques travaux publiés [18,19] ont porté sur le dépôt du TiO_2 de façon plus simple, par imprégnation du CA avec des suspensions de NPs- TiO_2 , mais la stabilité mécanique des matériaux obtenus par cette voie est en général remis en cause car les forces de liaisons assurant la cohésion entre le CA et le TiO_2 sont moins importantes.

Cette étude vise à explorer plusieurs voies d'élaboration des matériaux hybrides CA- TiO_2 , l'objectif étant de dégager la voie de préparation la plus simple à mettre en œuvre qui garantit une bonne efficacité du matériau composite vis-à-vis de la dépollution de l'eau. Il existe un certain nombre d'études publiées ayant porté sur l'élaboration des matériaux CA- TiO_2 mais très peu ont effectué une étude comparative entre les différentes voies d'élaboration. En effet, en fonction de la technique mise en œuvre, chaque voie est susceptible de conférer au matériau composite des propriétés spécifiques notamment en termes de morphologie, de structure et de texture poreuse, dont dépend la double fonctionnalité recherchée (adsorption/photocatalyse). Des différences texturales et structurales entre des matériaux hybrides issus de diverses voies de synthèse ont été mises en évidence dans les travaux de El-sheikh *et al.*[18], mais l'étude n'a pas été menée sur les performances en dépollution. C'est ainsi que le présent travail a pour objectif d'évaluer le couplage des phénomènes adsorption/photodégradation d'un polluant biorécalcitrant dans l'eau contaminée, avec des composites issus de différentes voies de synthèse. Au-delà des aspects purement fondamentaux de recherche que suscite cette étude, il est important de rappeler qu'elle s'inscrit dans une perspective de proposer aux populations de l'Afrique subsaharienne, un procédé simple de traitement par voie solaire, de l'eau polluée par des contaminants organiques biorécalcitrants. L'idée est aussi de valoriser deux types de ressources locales et abondantes à savoir la biomasse et l'ensoleillement.

Ce manuscrit de thèse est structuré suivant quatre parties :

Dans la **Partie A**, le contexte est d'abord présenté sur la problématique de pollution des eaux par les polluants émergents dans le monde, et en Afrique subsaharienne de façon spécifique. Le double potentiel biomasse/ensoleillement de l'Afrique subsaharienne est également présenté comme un atout important pour l'élaboration et la mise en fonctionnement par voie solaire des matériaux CA- TiO_2 . La présentation d'un état de l'art permet ensuite au

lecteur d'avoir une vue d'ensemble des principales voies d'élaboration des matériaux CA-TiO₂, ainsi que les principales théories qui régissent le fonctionnement de ces derniers.

La **Partie B** dans un premier temps traite des moyens et méthodes mis en œuvre pour élaborer trois familles de matériaux CA-TiO₂, chacune des familles correspondant à un protocole de synthèse spécifique. Pour la synthèse des CA par pyrolyse, deux biomasses typiques de l'Afrique subsaharienne sont utilisées. Un protocole d'expérimentations est établi pour étudier l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés d'adsorption des CA obtenus dans des conditions différentes. Au terme d'un processus de screening, un CA est sélectionné et associé au TiO₂ suivant deux méthodes d'imprégnation différentes, correspondants aux deux premières voies de synthèse des matériaux CA-TiO₂. Ces deux premières voies sont adaptées de la littérature en mettant l'accent sur la simplicité du procédé de synthèse. Encore plus innovante, la troisième voie d'élaboration consiste à imprégner directement la biomasse avec du TiO₂, avant la transformation en CA. Enfin dans cette partie, une description des techniques de caractérisation texturales et structurales des différents matériaux (CA-TiO₂, CA non imprégnés et TiO₂ pur) est suivie de la présentation et d'une discussion des résultats obtenus.

La **Partie C** est une évaluation des propriétés d'adsorption et de photodégradation des trois familles de matériaux hybrides élaborés. A l'aide d'une série d'expériences réalisées à l'échelle du laboratoire avec des solutions contaminées de phénol (polluant modèle) contenant les différents catalyseurs en suspension, des profils d'isothermes d'adsorption et des cinétiques de photodégradation sont obtenus et permettent de comparer les performances des différentes familles de matériaux. Les expériences de photocatalyse sont réalisées sous une lumière UV artificielle, à un niveau d'intensité comparable aux conditions d'ensoleillement en milieu réel.

La **Partie D** est consacrée à l'étude du caractère recyclable des matériaux composites élaborés. Un protocole expérimental réalisé à l'échelle du laboratoire permet d'utiliser les matériaux pour plusieurs traitements successifs. En prélude à l'utilisation des matériaux composites dans des installations réelles de traitement, un modèle mathématique a été développé pour simuler les profils expérimentaux de cinétiques d'élimination du phénol. Enfin, une première évaluation technico économique permet de dégager l'intérêt de l'utilisation des catalyseurs dans le cas d'une installation solaire de traitement de l'eau polluée par le phénol.

Partie A. La qualité de l'eau et les techniques avancées de traitement : cas spécifique de la photocatalyse hétérogène sur les matériaux composites CA-TiO₂

A.1 Introduction

D'après le rapport 2015 du programme commun OMS/UNICEF [10], il est évalué à 663 millions la population mondiale sans accès à l'eau potable, et à 2,3 milliards la population ne disposant pas d'un système d'assainissement. Ce rapport relève par ailleurs que les pays en voie de développement sont les plus touchés, avec environ 8 personnes sur 10 qui vivent en zones rurales. En effet, les zones reculées des pays pauvres ne sont en général pas couverte par les réseaux publics d'approvisionnement en eau courante et d'assainissement, avec pour corolaire la prolifération de nombreuses maladies d'origine hydrique [1,2]. La pauvreté représente donc l'une des principales causes de cette situation regrettable et les nombreux efforts à consentir doivent tenir compte du faible niveau de revenu, mais également du potentiel local disponible.

Cette Partie A présente les besoins en matière d'eau et assainissement à travers le monde, en se concentrant plus particulièrement sur les pays de l'Afrique subsaharienne, l'une des régions les plus concernées. En effet, face à un contexte de pauvreté et à la prolifération de nouvelles familles de polluants biorécalcitrants, les besoins se complexifient, notamment en matière de techniques adaptées de traitement de l'eau. Un état de l'art sera présenté sur les techniques de traitement existantes, avec pour objectif d'identifier celles qui peuvent le mieux s'adapter aux conditions socioéconomiques en régions subsahariennes.

Cela fait maintenant quelques années que les techniques de traitement basées sur les procédés d'oxydation avancée font l'objet de nombreuses études, avec pour principale cible les eaux contaminées par les polluants biorécalcitrants [20,21]. Les procédés d'oxydations avancées (POAs) s'appuient sur la forte réactivité des espèces chimiques radicalaires capables de détruire les espèces de polluants les plus résistantes, en particulier celles qui résistent aux traitements classiques de l'eau. Parmi les POAs, la technique de photocatalyse hétérogène sur du dioxyde de titane (TiO₂) est très intéressante de par son caractère « durable » et sa facilité de mise en œuvre [22,23]. Cependant, l'utilisation du TiO₂ sous forme nanoparticulaire est contraignante, notamment l'étape de post séparation (procédé d'ultrafiltration) qui implique

des coûts de production élevés [12,13]. Face à cette situation, l'une des solutions les plus prometteuses est d'immobiliser du TiO_2 sur un matériau support comme du charbon actif (CA) pour permettre une étape de séparation plus aisée. Par ailleurs, les grandes surfaces d'échange développées sur le CA confèrent au matériau CA- TiO_2 une bonne capacité d'adsorption vis-à-vis du polluant, ajouté aux propriétés photocatalytiques du TiO_2 [11].

L'utilisation des matériaux CA- TiO_2 représente une option intéressante pour la dépollution de l'eau car le CA est un produit relativement peu coûteux, en particulier lorsqu'il est issu de sous-produits agroindustriels [24,25]. Par ailleurs, l'activation du TiO_2 par voie solaire fait des matériaux CA- TiO_2 des catalyseurs innovants qui répondent aux exigences en matière de « technologie verte ». De façon plus spécifique, ces matériaux hybrides représentent un atout intéressant pour le traitement de l'eau en Afrique subsaharienne où il est enregistré un fort taux d'ensoleillement le long de l'année ($2000 \text{ KWh.m}^2.\text{an}^{-1}$ en moyenne) [26].

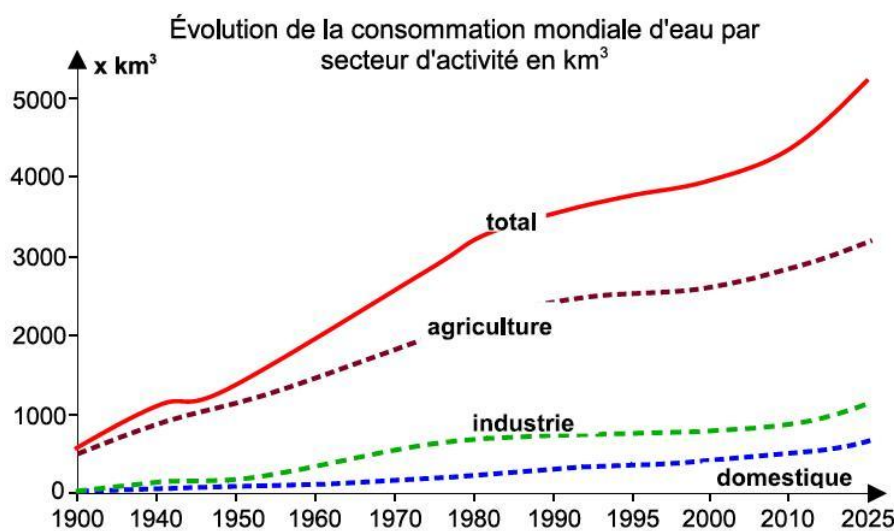
Vu l'attractivité des matériaux composites CA- TiO_2 , leur élaboration par des voies de synthèse efficaces et peu coûteuses représente un véritable challenge et un enjeu pour la recherche [13]. Les voies de synthèse détaillées dans la littérature, ainsi que les différentes contraintes liées à leur implémentation, seront passées en revue dans cette Partie. Les propriétés des matériaux composites CA- TiO_2 seront également abordées, de même que les mécanismes et les théories qui gouvernent l'élimination des polluants par ces catalyseurs innovants. A l'issue de cette première partie, les objectifs de recherche liés à la présente étude seront présentés.

A.2 Pollution des eaux et enjeux socioéconomiques et environnementales

Dans cette sous partie, l'eau est d'abord présentée en tant que ressource naturelle importante pour le développement d'un pays. Les dangers autour de cette ressource sont ensuite présentés, face à la multiplicité des différents types de pollution. Le cas spécifique de la situation de l'Afrique subsaharienne permet d'illustrer la difficulté des pays de cette région du monde à faire face aux problèmes liés à la pollution de l'eau.

A.2.1 L'eau : une ressource naturelle à protéger

L'eau est un composant essentiel de l'environnement et à ce titre sa préservation représente un enjeu essentiel au regard des changements climatiques[27]. C'est une ressource sur laquelle repose en grande partie les activités économiques d'un pays. L'agriculture, l'industrie, la pêche, l'élevage et les activités des ménages dépendent directement ou indirectement des eaux de surface et des nappes souterraines. Au cours des dernières décennies (Figure A-1), ces différentes activités anthropiques ont connues une croissance sans précédent, au rythme des activités industrielles, avec pour corolaire une pression importante sur les ressources en eau. Comme le montre la Figure A-1, la même tendance évolutive est prévue pour les prochaines années, soutenue par l'accroissement de la population mondiale.



www.artimain-tpe-desalinisation.e-monsite.com, consulté le 12-12-2016

Figure A-1. Evolution de la consommation mondiale d'eau par secteur d'activité économique

Face à cette situation, l'Homme est dorénavant contraint à réduire en amont la charge polluante des eaux résiduaires issues des différentes activités anthropiques, avant leur déversement dans les cours d'eau naturels. En aval, il est appelé à recourir à des techniques de

traitement afin de dépolluer l'eau contaminée, destinée à l'utilisation dans les différents secteurs d'activités. La Figure A-2 présente la pression exercée par l'Homme sur les ressources, mesurée par la quantité d'eau exploitée en moyenne par habitant.

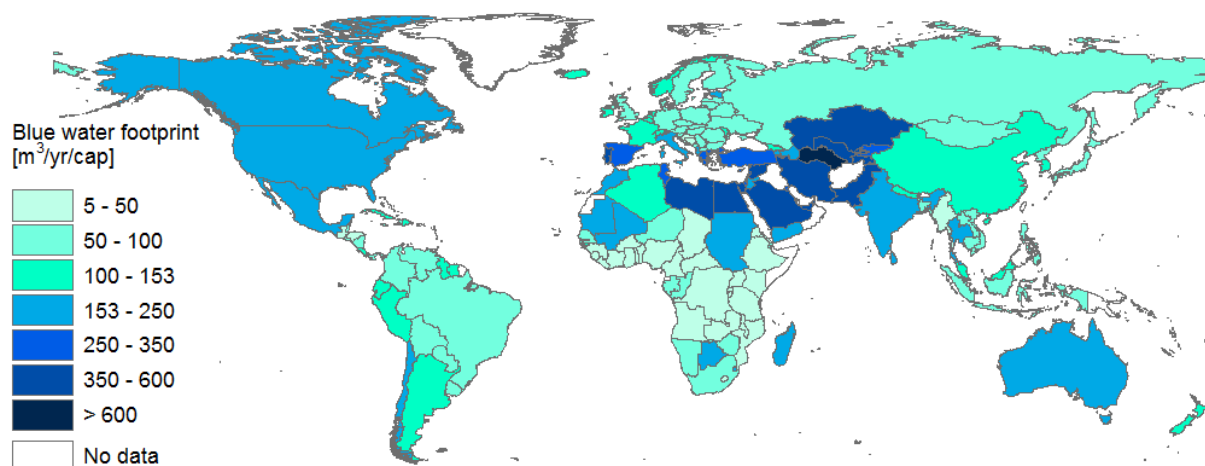


Figure A-2. Répartition de la consommation en eau à travers le monde, pour la production des biens et services, données 2012 [27].

Même si le niveau de pression sur les ressources en eau est actuellement moins critique dans les pays en voies de développement, les régions pauvres comme l'Afrique subsaharienne connaissent pour la plupart un essor économique qui s'accompagne d'une exploitation intense des ressources en eaux.

A.2.2 Les différents types de pollution

L'eau douce (en surface ou souterraine) présente fondamentalement une faible charge polluante qui provient des autres composants de l'environnement à savoir le sol et l'air [27]. Les contraintes exercées sur l'eau par l'Homme et ses différentes activités est à l'origine de l'augmentation du niveau de contamination de la ressource. La pollution dans les eaux peut être d'origine microbiologique ou chimique [1]. Les polluants chimiques sont soit de nature organique soit de nature minérale. La pollution peut être également classée en fonction du niveau de toxicité du polluant vis-à-vis de l'Homme et son écosystème. C'est ainsi qu'il existe des macropolluants qui sont présents naturellement dans les eaux à des niveaux de toxicité moindre. Par contre, les micropolluants sont des composés chimiques qui présentent un niveau élevé de toxicité, même à de très faibles concentrations (de l'ordre du µg/L au ng/L). Une distinction est également faite entre les polluants biodégradables et non biodégradables. Ces derniers encore appelés biorécalcitrants, nécessitent des techniques de traitements spécifiques.

A.2.2.1 Pollution microbiologique

La pollution microbienne de l'eau d'origine anthropique provient principalement des fosses septiques, des décharges, des activités agropastorales et des fuites de canalisations destinées à l'écoulement de divers égouts. De nombreuses souches microbiennes sont les causes de maladies endémiques qui sévissent encore dans plusieurs pays dans le monde, pour la plupart en voie de développement. Il s'agit notamment des parasites comme les Schistosomes et le Plasmodium, à l'origine de maladies mortelles que sont la Schistosomiase et la Malaria [28]. Les bactéries pathogènes les plus connues sont les coliformes thermotolérants comme *Escherichia Coli* et les streptocoques fécaux des genres *Enteroccus* et *Streptococcus*. Peut également être citée la bactérie *Vibrio cholerea* qui est à l'origine du choléra.

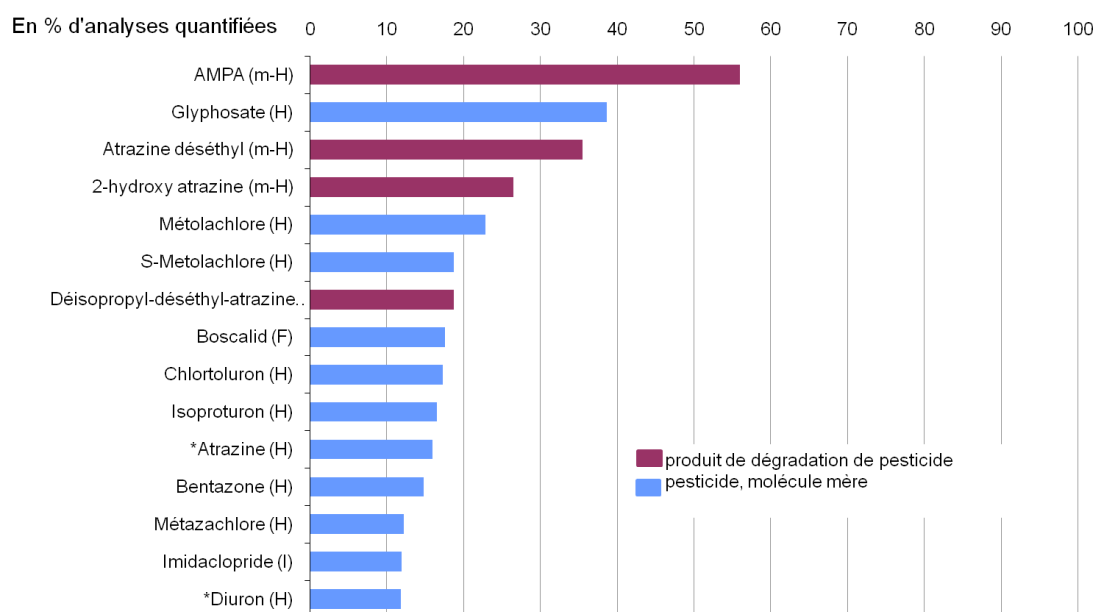
La plupart de ces maladies ont considérablement régressé dans les pays développés où des techniques et des infrastructures de traitement et d'assainissement ont été mises sur pied pour les éradiquer. Par contre, dans les pays en voie de développement, le taux de prévalence de ces maladies reste assez élevé. D'après les données de l'OMS [2], la pollution microbienne est la première cause de maladie d'origine hydrique en Afrique subsaharienne où quatre maladies sur cinq sont causées par l'exposition des populations aux agents pathogènes provenant des eaux [2]. En 2012, 600.000 décès infantiles sont enregistrés à travers le monde dont la majorité en Afrique subsaharienne. Cette situation regrettable s'explique essentiellement par le manque d'infrastructures destinées au traitement de l'eau, en particulier celles adaptées aux populations défavorisées, en majorité rurales[2].

A.2.2.2 Pollution chimique.

Il faut distinguer la pollution chimique minérale et la pollution chimique organique. Les polluants minéraux sont principalement constitués de métaux toxiques qui proviennent de l'activité anthropique et quelques fois de la géologie des sols et des aquifères en ce qui concerne les eaux souterraines [29]. Les minéraux comme l'arsenic (As), les cyanures (CN⁻), le Plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd) et le chrome (Cr) sont des micropolluants toxiques issus de diverses industries chimiques et métallurgiques (Annexe A.1). Ces éléments sont susceptibles de provoquer des troubles gastro-intestinaux ou encore du fait de la bioaccumulation, affecter le système nerveux central pour déclencher diverses maladies graves à l'instar des maladies d'Alzheimer et de Parkinson [29]. Les éléments tels que le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le fer (Fe), le fluor (F) les nitrates (NO₃⁻) et les phosphates (PO₄³⁻)

sont présents naturellement dans les eaux. Ils peuvent aussi être considérés comme des indicateurs de pollution d'origine anthropique lorsqu'ils sont retrouvés à des concentrations relativement élevées. Les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) représentent également un sérieux problème de pollution par les métaux nocifs comme le plomb et le mercure. Selon l'organisation des nations unies pour l'environnement (UNEP), le taux élevé de pénétration des équipements électriques et électroniques en Afrique de l'Ouest par exemple, représente un véritable danger pour les ressources en eau.

Les hydrocarbures, les pesticides [3] et les produits pharmaceutiques [20] sont fortement représentés parmi les polluants chimiques d'origine organique. Les pesticides sont des insecticides, fongicides et les herbicides utilisés en agriculture pour la protection des cultures et l'augmentation des rendements agricoles. Leur présence (et celles de leurs dérivés) dans les eaux douces a connu une évolution sans précédent depuis le début de la deuxième moitié du 20^{ième} siècle considéré comme l'âge de la révolution de l'industrie chimique [30]. Ces composés sont pour la plupart des molécules organiques de synthèse très stables (difficiles à dégrader) et sont à l'origine de nombreux troubles chez l'Homme et notamment de certaines formes de cancer ou de problèmes de fertilité [31]. Malgré les mesures prises en 2001 par plusieurs pays pour limiter l'utilisation et interdire l'utilisation d'une vingtaine de ces produits particulièrement dangereux (convention de Stockholm), les ressources en eau continuent d'être contaminées. En France par exemple, des études montrent que plus de 50% des eaux souterraines sont contaminées par les pesticides et leurs dérivés (Figure A-3).



<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/>

Figure A-3. Pourcentage des eaux contaminées par différents polluants en France métropolitaine

En Afrique subsaharienne, d'importantes quantités de produits chimiques sont déversées dans les cours d'eau, parfois peu nombreux. C'est le cas du fleuve Niger au Mali qui subit continuellement le déversement d'effluents industriels de toute nature : textiles, tanneries, plastique, agroalimentaires (FAO). Dans la plupart des pays de la sous-région, les pesticides sont utilisés pour augmenter les rendements dans le secteur agricole, levier économique important. L'exploitation grandissante des principales cultures que sont la banane, le café, le riz et le coton entraîne l'utilisation de grands volumes de pesticides [31,32]. En guise d'exemple, la Figure A-4 présente les quantités des principaux produits phytosanitaires appliqués sur les cultures dans une zone agricole de Côte d'Ivoire. Des études menées dans plusieurs autres pays de l'Afrique de l'Ouest [31,33] montrent des niveaux de contamination élevée des eaux souterraines et de surface par ces produits ou leurs dérivés respectifs. Leur présence dans les cours d'eau constitue un véritable danger pour la santé des populations [34].

La pollution des eaux par les résidus de produits pharmaceutiques représente également un danger pour les populations. L'élimination de ces polluants dans les eaux de consommation représente aujourd'hui un défi majeur [35] au regard des dysfonctionnements endocriniens occasionnés par bon nombre de ces composés.

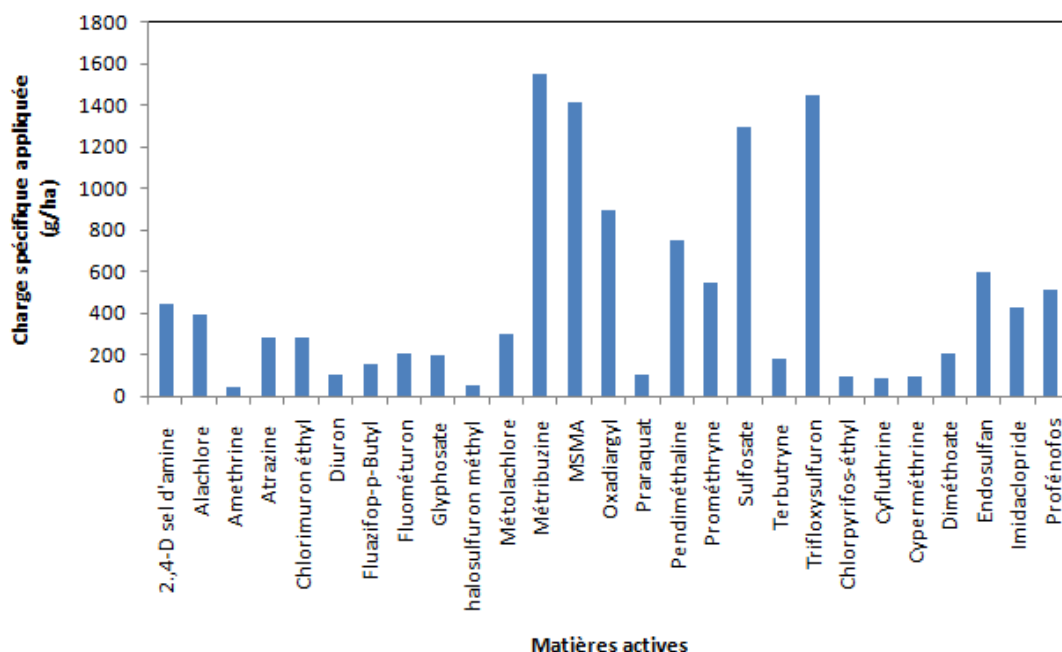


Figure A-4. Charge phytosanitaire dans la zone agricole du bassin versant de la Marahoué en Côte d'Ivoire. Données recueillies en 2005 [32].

A.2.3 Les polluants biorécalcitrants émergents dans le contexte socioéconomique de l'Afrique subsaharienne

De par leur nature, bon nombre de polluants chimiques (organiques ou minéraux) déversés dans la nature résistent à la bioconversion naturelle inhérente au cycle de vie des composés [13,20,36]. Le caractère non biodégradable de ces nouveaux composés entraîne leur accumulation dans les tissus vivants, avec des conséquences néfastes pour l'organisme de l'Homme et son écosystème. Ils sont qualifiés d'émergents car ce sont des dérivés de nouvelles molécules synthétiques produites industriellement et de façon intensive, pour des applications quotidiennes de l'Homme (médicaments, détergents, désinfectants, pesticides). Ils se retrouvent facilement dans les cours d'eau et constituent un important risque pour les populations.

Les biorécalcitrants posent un problème majeur en matière de qualité de l'eau car leur élimination dans les eaux polluées est difficile à cause de leur résistance au traitement biologique, généralement utilisé pour éliminer la matière organique. Plus grave, en Afrique subsaharienne où les infrastructures de traitement sont quasi inexistantes [2], les industries susmentionnées déversent directement dans les cours d'eau, leurs effluents liquides riches en polluants, exposant les populations riveraines aux polluants biorécalcitrants. La situation devient plus critique en zones rurales arides où c'est en général dans les cours d'eau polluée que s'alimentent directement les populations locales, frappées dans leur majorité par le faible taux d'accès à l'eau potable.

La rareté des infrastructures de traitement est également causée par les faibles taux d'accès à l'électricité que connaissent les pays de l'Afrique subsaharienne. Au Burkina Faso par exemple, il existe un taux d'électrification de seulement 15 % sur le plan national et 3 % en zone rurale [37]. Le coût élevé de l'électricité [38] représente un frein important pour le développement des infrastructures d'approvisionnement en eau et d'assainissement dans les pays du sud [39]. Les technologies de traitement de l'eau existantes dans les pays développés s'appuient sur une offre énergétique forte, difficile à mettre en place dans un contexte de pauvreté qui caractérise les pays en voie de développement. Il est donc important de développer des technologies innovantes en la matière, qui tiennent compte de ces conditions socioéconomiques précaires, mais également des atouts naturels qui existent dans cette partie du continent. A l'image de la production d'électricité par voie solaire [9,38], de nouvelles technologies innovantes de traitement de l'eau, peuvent tirer avantage du fort taux d'ensoleillement enregistré tout au long de l'année dans la plupart des pays concernés.

A.3 Méthodes de dépollution de l'eau : des procédés conventionnels vers les procédés d'oxydation avancée

A.3.1 Introduction

Dans les sections qui ont précédées, il ressort que l'émergence des polluants biorécalcitrants représente un réel danger pour l'Homme et son environnement. Ces polluants sont difficilement éliminés de l'eau par des techniques de traitement biologique classiquement utilisées. Leur élimination nécessite des techniques plus efficaces, basées sur les procédés d'oxydation avancés (POA)[20,21]. Cependant à l'étape actuelle de leur développement, ces techniques restent sophistiquées et pour la plupart coûteuses, ce qui représente un frein à leur vulgarisation, en particulier dans les pays à faible niveau de développement. Cependant parmi les POA, la photocatalyse hétérogène sur le TiO_2 est assez prometteuse car c'est l'une des plus simples et des plus efficaces [40,41]. Le TiO_2 est un photocatalyseur chimiquement stable et son activation peut se faire par voie solaire [3,8,42]. Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène sur le TiO_2 représente donc une option intéressante pour les pays dotés d'un fort taux d'ensoleillement, en particulier les pays de l'Afrique subsaharienne.

Dans cette section, une brève présentation est faite dans un premier temps sur les techniques classiquement utilisées pour l'élimination de la pollution organique de l'eau. Les limites de ces techniques sont également présentées, notamment dans le contexte socioéconomique de l'Afrique subsaharienne. Ensuite, les procédés d'oxydation avancés seront passés en revue et présentés comme une alternative efficace contre les polluants biorécalcitrants. Enfin, la photocatalyse hétérogène sur TiO_2 sera présentée et apparaîtra comme une opportunité intéressante pour les pays en voie de développement de l'Afrique subsaharienne, dans la lutte contre les polluants émergents de l'eau.

A.3.2 Elimination de la matière organique par des techniques classiques de dépollution de l'eau

D'une manière générale, une eau brute contient un ensemble de polluants de différentes natures : solubles et/ou non solubles, organiques et/ou inorganiques, biologiques et/ou minérales. Dans les stations de traitement (eau potable ou eau résiduaire), ces polluants sont progressivement éliminés par une série d'opérations de traitement primaire, secondaire et tertiaire [43]. Cette sous-section s'intéresse particulièrement aux opérations unitaires de traitement orientées vers l'élimination de la matière organique, dans laquelle se retrouve la famille des polluants biorécalcitrants.

Les opérations de traitement de l'eau destinées à l'élimination de la matière organique peuvent être classées en trois grandes catégories à savoir les traitements biologiques, les traitements physiques et les traitements chimiques.

A.3.2.1 Les traitements biologiques

Le traitement biologique consiste à utiliser des souches bactériennes qui dégradent par leur métabolisme, la matière organique des eaux polluées [4,44]. Il existe plusieurs configurations de réacteurs biologiques destinés à cet effet [5,45,46] qui offre à cette technique de traitement des options économiques intéressantes [25]. Cependant, en plus des contraintes liées à la manipulation des souches microbiennes, cette technique présente des limites face aux polluants biorécalcitrants, le métabolisme biologique des bactéries épuratoires ne parvenant pas à les éliminer[5].

A.3.2.2 Les traitements physiques

Le traitement physique est essentiellement basé sur des techniques de séparation solide liquide [47]: filtration granulaire et membranaire, nanofiltration, osmose inverse et adsorption. Ces techniques de séparation impliquent cependant des coûts de maintenance liés au renouvellement ou à la régénération des supports de séparation. La technique d'électrodialyse est également citée mais son coût énergétique reste un frein important pour sa vulgarisation [25]. La dépollution de l'eau par voie physique pose par ailleurs un problème lié à la gestion durable des supports de séparation, contaminés par le polluant (membranes, résines, supports granulaires). Face à ces nombreuses contraintes, des alternatives intéressantes peuvent cependant exister au niveau de la recherche des supports de séparation peu coûteux. Dans cet ordre d'idée, le charbon actif peut constituer une option intéressante pour l'élimination des polluants organiques par adsorption. L'adsorption est connue pour être un procédé simple à mettre en œuvre [48] et le charbon actif (CA) est l'un des adsorbants les plus utilisés de par son coût et son accessibilité [49]. Cependant, la régénération du CA par voie thermique, utilisée de nos jours à l'échelle industrielle, génère des coûts énergétiques élevés. Il y a donc une nécessité de trouver des techniques de régénération durables et moins coûteuses pour rendre cette filière de traitement plus attractive.

A.3.2.3 Les traitements chimiques

Le traitement chimique de l'eau contaminée par des polluants organiques fait intervenir des réactions chimiques dans le but,

- soit de coaguler le polluant pour ensuite les enlever par des techniques de séparation [50],
- soit de dégrader le polluant par des procédés d'oxydation [20].

Pour le premier cas, il s'agit des coagulants de natures minérales ou organiques qui réagissent avec les polluants dissouts pour entrainer les phénomènes de coagulation, floculation et de précipitation. Pour le second cas, des agents chimiques oxydants tels que l'ozone (O_3), l'eau oxygénée (H_2O_2), sont utilisés et réagissent avec le polluant pour provoquer sa dégradation par réaction d'oxydation. Des méthodes électrochimiques sont également proposées mais font encore l'objet d'études et de recherche pour une meilleure vulgarisation [51]. D'une manière générale le traitement chimique de l'eau est couteux, car les réactifs peuvent représenter 1/3 du coût totale de traitement [52], et implique dans certains cas des risques de pollution supplémentaire due aux agents chimiques utilisés [11,12]

A.3.2.4 Conclusion partielle

En définitive, les technologies les plus utilisées de nos jours pour le traitement d'eau polluée sont soit inefficaces face aux polluants biorécalcitrants, soit techniquement sophistiquées et couteuses, notamment en termes énergétiques. Pour la plupart de ces techniques, elles ne sont pas véritablement adaptées aux pays à faibles niveaux économiques, notamment les pays de l'Afrique subsaharienne. Ces dernières ont besoin des techniques simples dans leurs mises en place, peu couteuses et peu énergivores, pour faire face à la prolifération des polluants émergents dans les ressources en eau.

A.3.3 Les procédés d'oxydation avancée

Parmi les techniques de traitement chimique d'élimination de la matière organique, il existe celles qui exploitent la forte réactivité des composés radicalaires (OH^\bullet principalement) pour dégrader les polluants organiques : ce sont les procédés d'oxydation avancée. Des radicaux libres sont générés par divers mécanismes dans les milieux réactionnels où ils réagissent avec les polluants pour les dégrader en des produits moins toxiques, ou les minéraliser pour produire l'eau et le CO_2 . Ces techniques sont particulièrement efficaces vis-à-vis des polluants de natures organiques et difficilement biodégradables. Elles sont d'autant

plus intéressantes qu'elles peuvent s'opérer dans les conditions ambiantes de température et de pression [21], contrairement à d'autres techniques qui nécessitent des conditions de températures et de pressions particulières. Il existe deux grandes voies de production de composés radicalaires [20] correspondant aux deux familles de POA :

- Les POA par voie chimique homogène basée sur l'utilisation de certains réactifs chimiques qui réagissent en solution aqueuse pour produire les composés radicalaires
- La photocatalyse hétérogène qui s'appuie sur la capacité de certains matériaux semiconducteurs à produire des composés radicalaires sous l'effet de la lumière.

A.3.3.1 Procédés d'oxydation avancée par voie chimique homogène

Les réactifs chimiques tels que l'ozone [53,54], le peroxyde d'hydrogène [55,56], le réactif de Fenton (mélange $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) [57,58] ou leurs mélanges sont utilisés pour générer dans les eaux traitées des composés radicalaires, initiateurs des réactions de dégradation des polluants organiques. Afin de favoriser la production importante de ces composés, ces réactifs sont souvent utilisés en présence de la lumière qui joue le rôle d'accélérateur de réactions [57,59]. En dépit de l'efficacité de ces différents réactifs vis-à-vis des polluants organiques, les effluents traités sont susceptibles de contenir les résidus de ces réactifs ou de leurs produits de dégradation. Des concentrations élevées de permanganate [8], de sel de fer et d'ozone [12] ont ainsi été détectées dans des effluents traités par ces procédés d'oxydation. Ces éléments chimiques résiduels présents dans l'eau traitée, peuvent présenter des risques pour l'Homme.

Outre les contraintes environnementales ci-dessus soulevées, la non maîtrise des coûts des différents réactifs peut également constituer une contrainte importante de nature à limiter l'attractivité de cette catégorie de POAs.

A.3.3.2 La photocatalyse hétérogène

Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène repose sur la propriété de certains matériaux à produire des radicaux libres sous l'effet de la lumière [60]. Cette technique attire l'attention du monde de la recherche depuis les travaux de Fujishima et Honda en 1972 [61]. Lorsque certains matériaux photoréactifs reçoivent une quantité d'énergie lumineuse (photons) suffisante, leurs électrons migrent d'une zone de niveaux inférieurs d'énergie (bande de valence) vers des zones de niveaux supérieurs (bande de conduction). A l'échelle atomique du matériau, cette transition énergétique se déroule de part et d'autre d'un domaine appelé bande « interdite ». Le phénomène de migration électronique génère des charges positives et négatives respectivement sur la bande de valence (BV) laissée par les électrons et

sur la bande de conduction (BC) ayant reçues les électrons [41]. Les charges générées diffusent vers la surface du matériau pour réagir avec les molécules d'eau et/ou d'oxygène (par cession ou acceptation d'électrons) et former des radicaux libres. Ces derniers déclenchent ensuite des réactions d'oxydation et de réduction pour dégrader les polluants présents en solution[12]. La Figure A-5 est une illustration schématique des mécanismes physicochimiques qui régissent la dégradation de la matière organique ($C_xH_yO_z$) par le mécanisme de photocatalyse hétérogène.

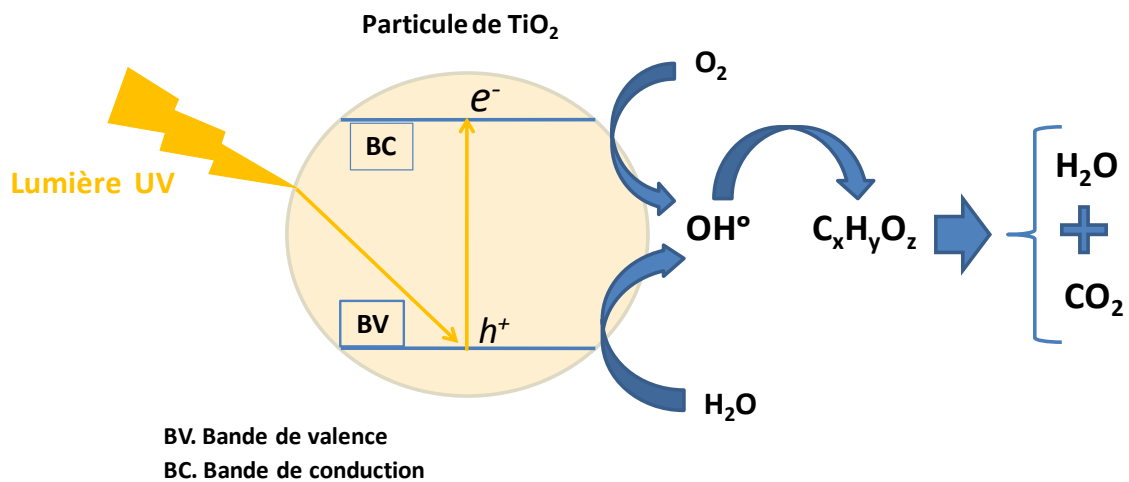
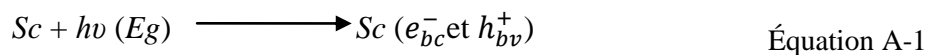


Figure A-5. Représentation schématique de la dégradation d'un polluant organique ($C_xH_yO_z$) par le mécanisme la photocatalyse hétérogène

Dans les conditions de mesures standardisées (pH=1), les radicaux hydroxydes (OH^\bullet) possèdent un potentiel d'oxydation de 2.8 V, ce qui leur confère une forte capacité à réagir avec les molécules organiques et à les dégrader à des vitesses de l'ordre de 10^{-9} - $10^{-6} M^{-1}.s^{-1}$ [8]. Adaptée des travaux de Linsebigler *et al.*[62], l'Équation A-1 est une illustration de la réaction chimique conduisant à l'apparition des charges (e^- et h^+) dans un matériau semiconducteur (Sc).



E_g est la quantité d'énergie « utile » absorbée par le matériau pour vaincre le gap énergétique de la bande interdite. Sa valeur varie en fonction de la nature des matériaux et de leur structure cristalline (Tableau A-1).

Tableau A-1. Paramètres photoélectroniques des principaux semi-conducteurs testés en photocatalyse, tiré des travaux de Malato *et al.*[8]

Semiconducteurs	Niveau d'énergie BV (± 0.1 V)	Niveau d'énergie BC (± 0.1 V)	E _g (eV)	longueur d'onde correspondante (nm)
TiO ₂	+3,1	-0,1	3,0	380
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	2,8	440
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	336
CdS	+2,1	-0,4	2,5	497
GaP	+2,2	-1,0	2,3	540

D'un point de vue mécanistique, la dégradation photocatalytique des polluants à la surface de ces matériaux est généralement décrite suivant 04 principales étapes successives [62].

Première étape : activation du photocatalyseur

Cette étape correspond à la formation de paires « électrons-trous » au sein du semi-conducteur, sous l'effet d'un rayonnement d'énergie suffisante pour vaincre la bande interdite. La création de charges induites par l'adsorption des photons est représentée par l'Équation A-1. Les charges créées traduisent l'état activé du matériau suite à une absorption d'énergie électromagnétique (E_g) de longueur d'onde λ . (Équation A-2).

$$E_g = \frac{hC}{\lambda} \quad \text{Équation A-2}$$

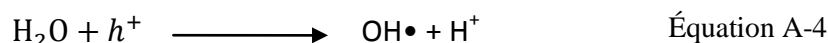
Avec h (J.s) la constante de Planck ; C (m.s⁻¹) la célérité de la lumière; λ (m) la longueur d'onde du rayonnement UV.

Deuxième étape : séparation des charges

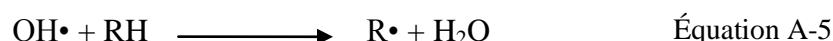
La durée de vie des charges (trous et électrons) est de l'ordre de quelques nanosecondes [62] et au cours de ces brèves périodes, les charges positives et négatives doivent rester séparées pour empêcher le phénomène de recombinaison des charges. La recombinaison doit être évitée afin que les charges créées entraînent le processus de dégradation du polluant jusqu'à son terme. Ce phénomène indésirable varie d'un matériau semi-conducteur à l'autre et est un facteur de baisse des rendements de procédés qui pose des contraintes en matière de choix judicieux du matériau approprié.

Troisième étape : oxydoréduction

Les charges positives et négatives migrent ensuite jusqu'à la surface du matériau et réagissent avec les molécules adsorbées par cession (réaction d'oxydation) ou acceptation (réaction de réduction) d'électrons. Ces charges réagissent avec les molécules d'eau et d'oxygène suivant les Equations A-3 et A-4.



L'oxygène joue le rôle d'accepteur d'électrons pour former les radicaux superoxydes alors que les molécules d'eau jouent le rôle de donneurs d'électrons pour former des radicaux hydroxydes. D'autres composés chimiques tels que les peroxydes d'hydrogène, les ions hydroxyde et autres composés (R-H) interviendraient également dans la formation des radicaux et même contre les phénomènes de recombinaison des charges (Équation A-5).



Quatrième étape : dégradation des molécules organiques

Les composés radicalaires formés à la surface du catalyseur (OH^{\bullet} , $\text{O}_2^{\bullet -}$, R^{\bullet}) réagissent ensuite avec les polluants (molécules organiques, métaux) pour les minéraliser ou modifier leur état d'oxydation. En raison de plusieurs phénomènes limitants, au lieu d'être minéralisés (Équation A-6), les polluants organiques (MO) peuvent être transformés en produits intermédiaires de dégradation de natures diverses.



MO : Molécules Organiques, PI : Produits intermédiaires de dégradation

Le taux de minéralisation dépend d'un certain nombre de paramètres notamment l'intensité du rayonnement UV ou la nature et les propriétés physico-chimiques du catalyseur. Le cas spécifique du matériau TiO_2 est développé dans la suite de l'étude.

A.3.4 Le TiO_2 en photocatalyse hétérogène

Parmi les matériaux semiconducteurs utilisés en photocatalyse, le TiO_2 est le plus utilisé car c'est le matériau qui combine le plus grand nombre d'avantages. Cette rubrique présente ces différents avantages, notamment sur les plans technique, économique et environnemental. Mais dans un premier temps, la description physicochimique du matériau

permet de distinguer les deux principales formes cristallines de TiO_2 . Enfin, une présentation sera faite sur les différentes contraintes liées à son utilisation dans les procédés de traitement de l'eau

A.3.4.1 Le TiO_2 : un matériau « durable » et photoréactif

Le titane (Ti) fait partie de la famille de métaux de transition. C'est un élément chimique largement disponible dans la nature ; c'est le quatrième métal le plus abondant sur la terre (après Al, Fe et Mg) et le neuvième élément chimique le plus abondant de tous les éléments du tableau périodique [23]. Dans la nature, il est trouvé dans les minerais tels que le rutile, l'ilmenite, la leucoxène, l'anatase, la brookite, la perovskite et la sphène, dans lesquels il est associé à d'autres éléments chimiques comme l'oxygène.

Les techniques suivantes sont utilisées industriellement pour produire du TiO_2 à partir des précurseurs minéraux et organiques : la co-précipitation, la voie sol-gel, la voie par microémulsion, les voies de déposition en phase vapeur (CVD et PVD), la voie par pyrolyse et la voie électrochimique [63]. Les structures cristallines tétraogonales, à savoir le rutile et l'anatase sont en générale les plus recherchées de par leur réactivité plus importante. La structure « tétraogonale » traduit la forme géométrique décrite par l'agencement des unités octaédriques, constituées chacune de sept atomes dont un atome de titane et six atomes d'oxygène (Figure A-6.a.b). Dans l'anatase, la structure tétraogonale est obtenue en reliant les unités octaédriques par leurs sommets (Figure A-6.c). Dans le rutile en revanche, la structure tétraogonale s'obtient en reliant les côtés des unités tétraédriques (Figure A-6.d).

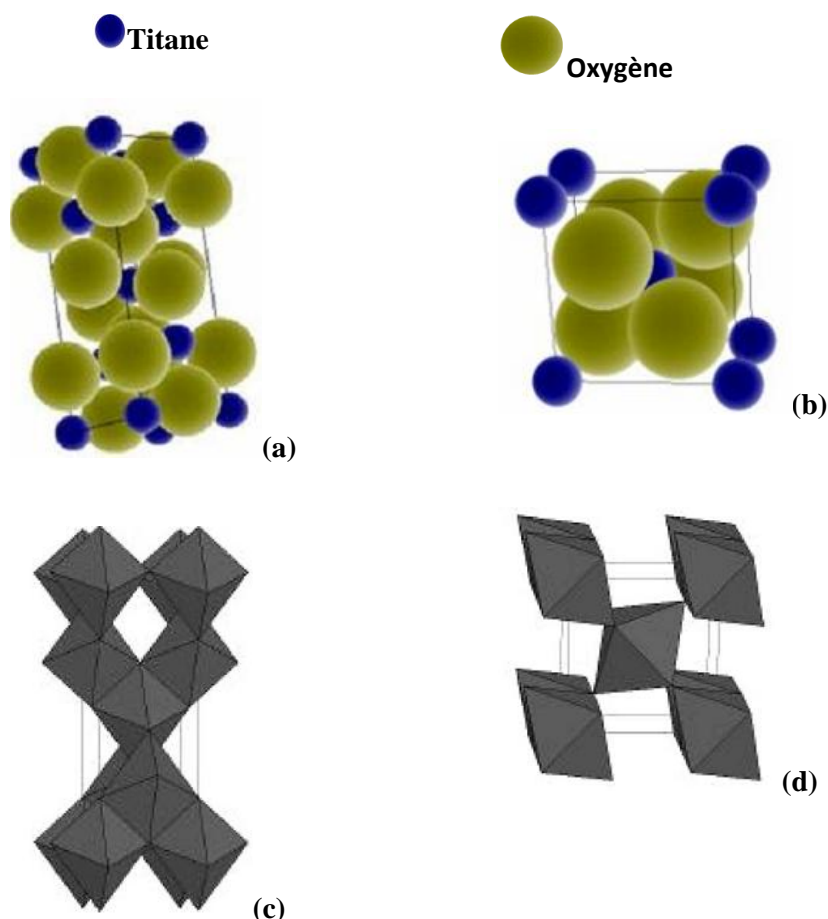


Figure A-6. Structures atomique et cristalline (a,c) de l'anatase et (b,d) du rutile[23,64]

Ces particularités structurales impliquent des différences au niveau des propriétés photoélectroniques des deux formes cristallines. Les rayonnements électromagnétiques « utiles », capables d'activer le rutile et l'anatase sont sensiblement différents (respectivement inférieurs à 401 et 384 nm).

Les poudres commerciales de nanoparticules TiO_2 vendues sous l'appellation P25 contiennent les deux formes cristallines à une proportion anatase/rutile 70:30, l'anatase étant la phase cristalline la plus active en photocatalyse [7].

Comparé à d'autres matériaux semiconducteurs (Tableau A-1), le TiO_2 est connu pour sa stabilité photo et thermochimique, son accessibilité (coût relativement bas sur le marché) et sa non toxicité, ce qui fait de lui le matériau le plus utilisé dans les applications de photocatalyse. Les matériaux tels que le sulfure de cadmium (CdS), l'oxyde d'étain (SnO_2), l'oxyde de zinc (ZnO) absorbent mieux la lumière mais leurs coûts, leur instabilité chimique en milieu aqueux et quelque fois leur toxicité rendent onéreux leur utilisation [8].

Tableau A-2. Composés organiques dégradés par photocatalyse avec du TiO_2 [41].

Familles	Composés
Organochlorés	trichloroéthanes, tetrachloroéthanes, chloro-fluoroéthanes, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène, dichloroéthylène, acide chloroacétique, chloroethylammonium, chloranil.
Aromatique nitrogénés	dinitrophénol, trinitrophénol, azobenzène, méthyl orange, bleue de méthylène, nitrotoluène, nitrophenylphosphates, EDTA, triétazine, phénol, acide benzoïque, ethylbenzène, catechol.
Hydrocarbures	benzène, hexane, éthylènes, acenaphtène, composés aromatiques polycycliques, toluène, cyclohexene, isobutanes, isobutènes.
Acides organiques	acides lactique, oxalique, propionique, benzoïque, formique, butyrique, cyclohexanedicarboxylique, adipique, salicylique, benzoïque.

Le TiO_2 est utilisé dans plusieurs domaines d'application tels que la production de H_2 [65], les matériaux autonettoyants [66], la conception des biocapteurs en médecine [60] et le traitement de l'eau. Toutefois son utilisation pour le traitement de l'eau est l'application la plus connue et la plus étudiée [40,60]. La dégradation de plusieurs familles de polluants a déjà été mise en évidence par un bon nombre de travaux de recherche. Ces polluants sont pour leurs grandes majorités des polluants récalcitrants, difficile à éliminer par d'autres méthodes de traitement. Ce sont des composés organochlorés et azotés, des hydrocarbures et des acides organiques (Tableau A-2).

A.3.4.2 Les contraintes liées à technique de photocatalyse hétérogène sur le TiO_2

En dépit de son fort potentiel, le TiO_2 pose un certain nombre de problèmes d'ordre pratique dans la mise en œuvre des procédés de photocatalyse. Bien que son utilisation sous forme de nanoparticules soit fortement recommandée pour augmenter les rendements de dégradation, sa séparation de l'eau traitée est contraignante à la fin du traitement. Les contraintes liées à la recombinaison des charges et à l'utilisation exclusive de la lumière UV constituent par ailleurs des freins importants à l'émergence de la technique.

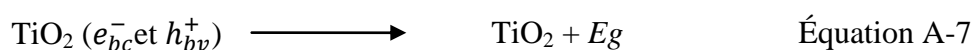
A.3.4.2.1 La séparation post traitement

Le TiO_2 est utilisé sous forme de poudre de particules de tailles de l'ordre de quelques centaines à quelques dizaines de nanomètres [3,40]. Cette forme nanoparticulaire garantit une grande surface d'échange entre les différentes phases en présence. Elle confère également au milieu réactionnel les propriétés optiques nécessaires à l'utilisation optimale des rayons lumineux incidents [3]. Cependant après utilisation, la séparation des particules fines nécessite une opération d'ultrafiltration très coûteuse pour le procédé. Mettre sur pied de grandes unités

de traitement avec ce matériau implique des coûts de production élevés[22]. D'après l'étude de Sethi et Wiesner[67], le coût opérationnel de la technique d'ultrafiltration est évalué à 0,6 € par m³ d'eau traitée.

A.3.4.2.2 Les phénomènes de recombinaison des charges

Une fois générés à la surface d'un catalyseur, les charges électroniques (trous et électrons) ont une durée de vie très courte. Aussitôt que ces charges se forment, elles doivent immédiatement réagir avec les molécules d'eau et/ou d'oxygène pour générer les radicaux libres nécessaires pour la dégradation des polluants. Sinon, un phénomène de recombinaison des charges peut se dérouler comme illustré par l'Équation A-7.



La réaction de recombinaison est exothermique et E_g correspond à un dégagement de chaleur. Afin d'éviter ce phénomène défavorable qui affecte négativement les rendements énergétiques, il est nécessaire de disposer d'une source lumineuse adéquate et continue. Lorsqu'ils sont importants, les phénomènes de recombinaison des charges conduisent à la dégradation partielle des polluants, générant des produits intermédiaires de dégradation, parfois toxiques [17]. Les radicaux libres ont également une période de vie très brève (de l'ordre de quelques nanosecondes) [62,68], et avant de disparaître ils doivent réagir quasi instantanément avec les polluants.

A.3.4.2.3 La source de lumière

L'activité photocatalytique d'un semiconducteur est déclenchée suite à l'absorption d'un photon apporté par un rayonnement lumineux [65,69]. Pour le cas du TiO₂, la lumière UV (longueurs d'ondes inférieures à 400 nm) est nécessaire pour fournir la quantité d'énergie nécessaire pour activer le matériau [68]. En effet, c'est en deçà de 400 nm de longueur d'onde que l'énergie du photon est suffisante (3 – 3,2eV) pour faire passer les électrons au travers de la bande « interdite ». La lumière UV peut être naturelle ou artificielle. Lorsqu'elle est artificielle, elle a l'avantage d'être régulière mais implique des coûts de production élevés liés au fonctionnement des lampes UV, émettrices de rayonnements [8]. En revanche, l'utilisation de la lumière du soleil (naturelle et gratuite) représente une alternative intéressante. Cependant, le soleil est une ressource intermittente et indisponible la nuit et pendant les périodes couvertes de la journée. Aussi, une faible fraction de l'énergie solaire est utilisable

par le TiO_2 car c'est seulement 5% du spectre solaire qui correspond au domaine de l'UV « utilisable ».

A.3.4.3 Amélioration des propriétés du TiO_2 par dopage avec des éléments chimiques.

Dans le but de pallier aux problèmes liés à la recombinaison des charges et à la photoréactivité exclusivement UV du TiO_2 , sa structure électronique peut être modifiée par dopage avec plusieurs espèces chimiques. Il est rapporté que les matériaux obtenus après dopage avec un autre métal peuvent absorber la lumière dans le domaine du visible et réduire considérablement les phénomènes de recombinaison des charges [69]. Les métaux de transition tels que le cuivre (Cu), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le ruthénium (Ru), le rhodium (Rh), le tantale (Ta), le vanadium (V) et le molybdène (Mo) ont été utilisés et des améliorations ont été observées au niveau du domaine de photosensibilité du TiO_2 [8]. Les lanthanides ont également été utilisés [70–74], notamment le lanthane (La), le cerium (Ce), le gadolinium (Gd), l'erbium (Er), le néodyme (Nd), praséodyme (pr) et le samarium (Sm). Le TiO_2 a été également dopé avec des éléments tels que le carbone (C), l'azote (N), le fluor (F), le soufre (S) et le chlore (Cl) [75–77].

Même si le dopage avec tous ces éléments montre des résultats positifs, les techniques de dopage sont souvent difficiles à mettre en œuvre et de nature à accroître les coûts de synthèse des catalyseurs.

A.3.4.4 La photocatalyse solaire sur le TiO_2

Puisque le TiO_2 a besoin de la lumière pour être activé, ce paragraphe traite de l'utilisation du soleil comme une source lumineuse pour déclencher les phénomènes photocatalytiques.

A.3.4.4.1 La ressource solaire

Le soleil est la source d'énergie la plus abondante de la planète, mais également la moins exploitée [26]. La quantité de photons produite en deux jours serait supérieure à la quantité d'énergie contenue dans les réserves pétrolières prouvées de la planète tout entière, soit l'équivalent de $1,7 \cdot 10^{27}$ Joules. La puissance énergétique solaire reçue à la surface de la terre est évaluée à $1,2 \cdot 10^5$ TW, contre une demande énergétique humaine aujourd'hui évaluée à 13 TW [26], soit un rapport d'environ 10.000. Une fraction quasi négligeable de cette énergie renouvelable est utilisée et transformée sous forme chimique par le mécanisme de photosynthèse des plantes. La Figure A-7 présente la répartition de l'ensoleillement reçu à la

surface de la terre. Il existe une disparité significative entre les zones les plus irradiées et les zones les moins irradiées. L'Afrique subsaharienne se trouve dans la zone la plus ensoleillée représentée par la ceinture équatoriale où les puissances d'irradiation solaire sont en moyenne supérieures à $2000 \text{ kWh.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ [78].

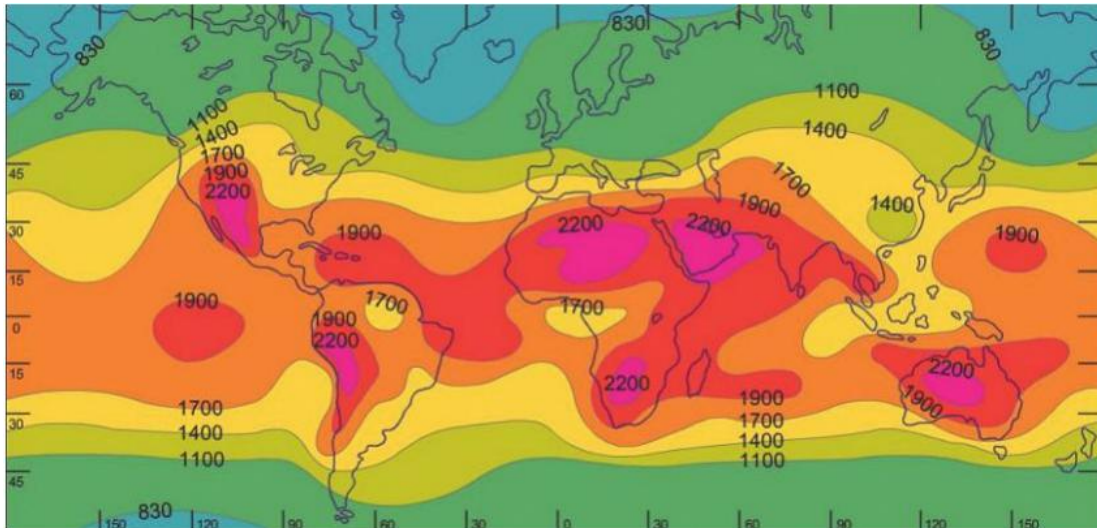


Figure A-7. Répartition de l'ensoleillement (rayonnements diffus et directs) annuel sur la terre en $\text{kWh.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ [78].

A.3.4.4.2 Les limites de la photocatalyse solaire

Les techniques de photocatalyse sont susceptibles de tirer avantage de l'abondance de la ressource solaire, pour la mise au point de procédés durables et respectueux de l'environnement. Cependant, l'utilisation sélective de la lumière par le TiO_2 (dans le domaine de l'UV) constitue l'un des verrous de l'utilisation optimale du rayonnement solaire dans les procédés. Le TiO_2 réagit exclusivement dans le domaine électromagnétique de l'UV qui ne représente qu'environ 5% du spectre solaire (Figure A-8) [8].

Par ailleurs, quel que soit le niveau d'irradiation, l'ensoleillement possède les caractéristiques inhérentes à sa nature à savoir l'intermittence et la discontinuité de sa disponibilité. Même si les intermittences sont prévisibles (périodes non ensoleillées de nuit et de ciel couvert), cela constitue un frein important au développement d'installations de traitement de l'eau entièrement dépendant de la ressource solaire.

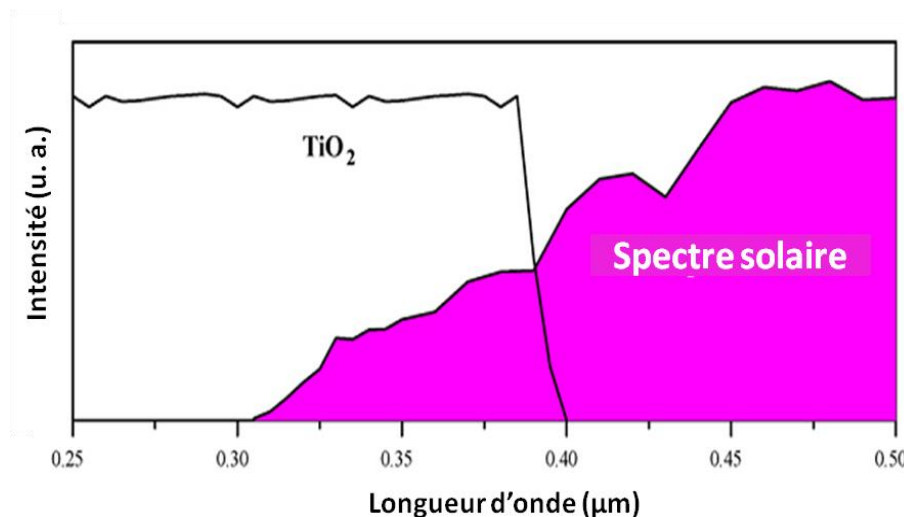


Figure A-8. Chevauchement du spectre d'adsorption électromagnétique du TiO_2 avec le spectre d'émission solaire [42].

A.3.5 Conclusion partielle

D'une manière générale, il ressort que la plupart des techniques de dépollution reposent sur des procédés sophistiqués et/ou coûteux, non adaptés aux pays à faible niveau économique, en particulier les pays de l'Afrique subsaharienne. Ces pays font face à la contamination des cours d'eau par de nombreux polluants émergents, en particulier les polluants organiques biorécalcitrants qui sont difficilement éliminés par les méthodes classiques de traitement de l'eau. Toutefois, ces polluants peuvent être efficacement éliminés par des techniques de traitement basées sur les procédés d'oxydation avancés (POAs), notamment la photocatalyse hétérogène sur le TiO_2 . Le TiO_2 est un photocatalyseur disponible, peu coûteux et non toxique, dont l'activation peut se faire par le rayonnement solaire. La photocatalyse sur le TiO_2 est donc susceptible d'offrir des solutions durables en matière de techniques de traitement de l'eau, dans des régions à faible niveau de développement et dotées d'un fort taux d'ensoleillement comme l'Afrique subsaharienne. Cependant, malgré toutes ces opportunités qu'offre le TiO_2 en photocatalyse hétérogène, son application est limitée par un certain nombre de contraintes liées essentiellement au coût de la séparation post traitement et l'intermittence du rayonnement solaire. Les alternatives telles que le dopage du TiO_2 , proposées par certains auteurs sont plutôt susceptibles d'accroître les coûts de traitement des eaux polluées.

A.4 Matériaux CA-TiO₂ en photocatalyse hétérogène

A.4.1 Introduction

Il ressort des sections précédentes que l'utilisation du TiO₂ en photocatalyse solaire est une alternative prometteuse pour la lutte durable contre les polluants émergents. En revanche, les différentes contraintes soulevées sur le plan technico économique limitent considérablement la mise sur pied des installations de traitement basées sur la photocatalyse avec le TiO₂. Associer l'activité photocatalytique du TiO₂ avec les propriétés d'adsorption du charbon actif (CA) est une option intéressante pour le traitement de l'eau. En effet, cela fait maintenant quelque temps (début des années 1990) que plusieurs travaux de recherche portent sur la synergie des phénomènes de photocatalyse et d'adsorption dans le domaine de la dépollution des eaux [12,13]. C'est dans cet ordre d'idée que les matériaux hybrides CA-TiO₂ ont été proposés dans le but de pallier aux insuffisances notées lorsque le TiO₂ est utilisé à l'état pur.

La séparation du matériau hybride est plus aisée (tailles plus importante des particules) contrairement au TiO₂ nanoparticulaire qui nécessite un procédé d'ultrafiltration. Pour des applications de photocatalyse solaire, la fonction d'adsorption du matériau hybride CA-TiO₂ est conservée quelles que soient les conditions d'irradiation, ce qui limite la forte dépendance à l'ensoleillement. Sous irradiation solaire, le matériau possède la double fonction d'adsorption et de photodégradation du polluant.

Les matériaux hybrides CA-TiO₂ présentent donc à priori un intérêt considérable pour le traitement de l'eau. A ce titre, leur élaboration par des voies de synthèse efficaces et peu coûteuses représente un véritable enjeu pour la recherche [13]. L'élaboration des matériaux hybrides CA-TiO₂ passe dans un premier temps par la synthèse du CA, ce dernier pouvant s'obtenir à partir des matières premières de moindres coûts, constitués de résidus de biomasse. D'importantes quantités de résidus de biomasses sont disponibles en Afrique subsaharienne et peuvent servir de précurseur pour l'élaboration des CA puis des matériaux CA-TiO₂ destinés à la dépollution de l'eau.

Dans un premier temps, l'utilisation du CA dans les procédés d'adsorption est abordée, ainsi que les techniques utilisées de nos jours pour l'élaboration de ce matériau adsorbant. Les différentes voies de synthèse des matériaux hybrides CA-TiO₂ sont ensuite passées en revue.

A.4.2 L'adsorption sur le charbon actif

Le procédé d'adsorption est une technique de séparation simple, très utilisée dans les applications industrielles [48], en particulier pour la dépollution de l'eau. Parmi les matériaux adsorbants industriels utilisés (zéolites, gel de silice, alumines activées..), le CA est particulièrement non sélectif, hydrophobe et son coût relativement bas fait de lui le matériau le plus utilisé dans les procédés de dépollution de l'eau[79]. Au début des années 2000, le marché mondial du CA est estimé à environ 1 milliard de dollar américain, 10 fois supérieure à celui de la zéolite, le second adsorbant le plus utilisé en industrie[79]. Selon les prévisions de *Transparency Market Research*, la production du CA au cours des prochaines années connaîtra une forte croissance, avec pour cause des demandes plus croissantes dans le secteur de la dépollution de l'eau. Outre le coût attractif du CA, il présente également de l'intérêt grâce à ses propriétés physicochimiques particulières et à la simplicité de son mode d'action.

A.4.2.1 Le principe de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène qui se produit lorsqu'un fluide (gaz ou liquide) est en contact avec un solide. Les éléments qui constituent le fluide sont retenus sur le solide par les atomes présents à sa surface [80]. Le solide est alors appelé adsorbant et le fluide susceptible d'être retenu à sa surface est appelé adsorbat. Deux types de force sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre le solide adsorbant et l'adsorbat, et permet de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). Dans le cas de la physisorption, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces d'interactions électrostatiques de polarisation (dipôle et quadripôle). La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est réversible. En revanche, la chimisorption résulte d'une réaction chimique avec partage d'électrons entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'énergie de liaison est plus forte qu'en physisorption et le processus est moins réversible [81].

Les matériaux adsorbants disposent de larges surfaces spécifiques, généralement développées sur des matériaux poreux industriels cités plus haut. Au cours de l'adsorption d'une espèce chimique comme une molécule de polluant en solution aqueuse, le transfert de la phase liquide vers la phase solide se déroule en plusieurs étapes (Figure A-9) qu'on peut définir ainsi qu'il suit :

- Le transfert externe
- Le transfert interne
- La diffusion de surface

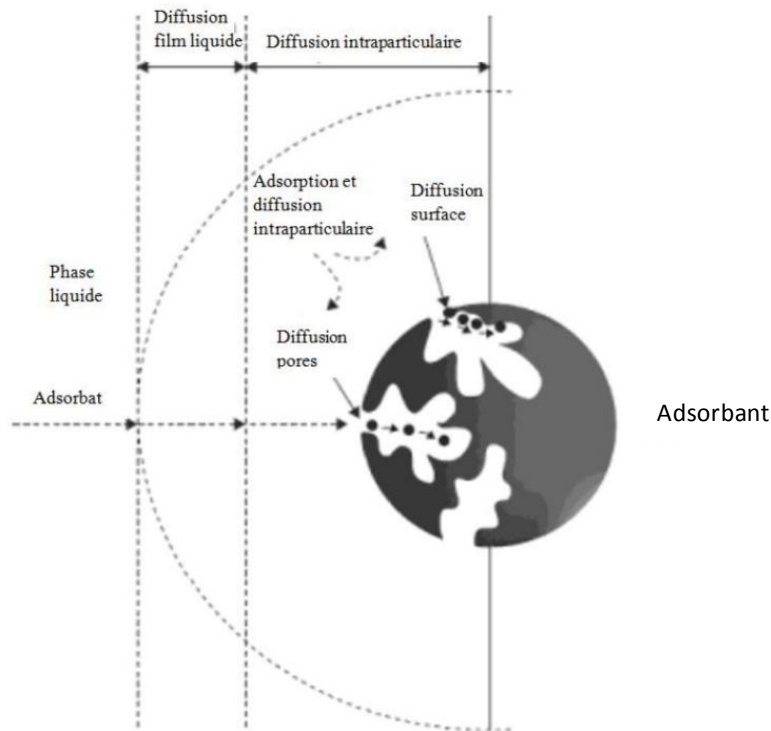


Figure A-9. Mécanismes de transfert de polluant sur un matériau adsorbant (d'après Çeçen *et al.*[82])

Le transfert de masse externe correspond à la migration du polluant présent dans la solution vers la surface externe des particules. Le transfert de masse interne concerne le fluide contenu dans les pores. La diffusion de surface correspond au transport des polluants le long des surfaces des pores. Cette diffusion de surface dépend essentiellement des fonctions chimiques de surface présentes sur l'adsorbant.

C'est à l'issue des étapes ci-dessus que l'élément à adsorber atteint le site d'adsorption sur le de l'adsorbant où il est effectivement retenu. En fonction de la force de liaison qui se met en place (physisorption ou chimisorption), l'élément adsorbé peut se « décrocher » de l'adsorbant : c'est le phénomène de désorption. En guise d'exemple, la désorption est provoquée pendant le processus de régénération des CA saturés par les polluants, en vue de la réutilisation.

A.4.2.2 Les propriétés des charbons actifs

Les propriétés qui confèrent aux CA leur forte capacité d'adsorption sont liées à leur porosité et à leurs fonctions de surface.

A.4.2.2.1 La porosité des charbons actifs

La porosité est l'une des propriétés essentielles des CA. Dans la structure du CA, les atomes de carbone sont organisés pour former des feuillets constitués de plusieurs cycles aromatiques, enchevêtrés les uns dans les autres et délimitant des interstices de tailles variables appelés pores (Figure A-10).

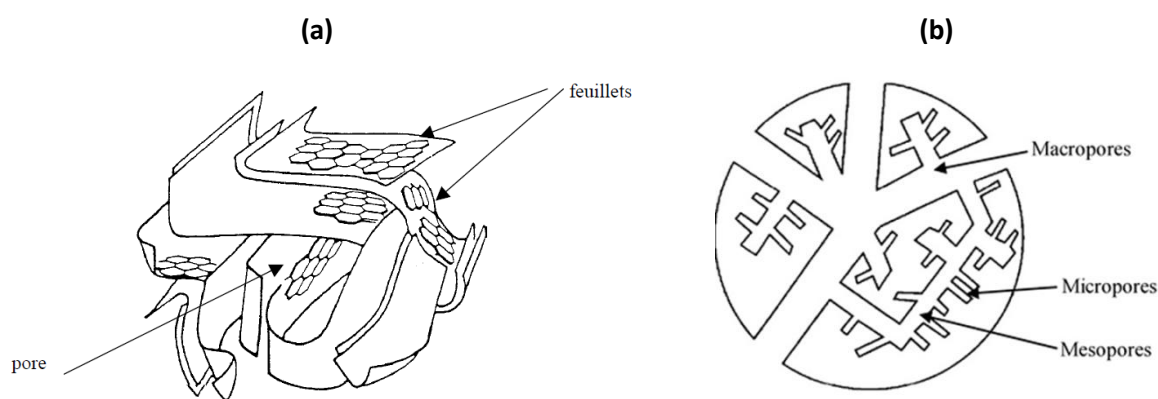


Figure A-10. Représentation schématique de la structure du CA en (a) trois dimensions [83] (b) en deux dimension [84]

D'après la nomenclature de l'IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), les pores sur les CA sont classés en trois catégories :

- Les micropores de diamètres inférieurs à 2 nm ;
- Les mésopores de diamètres compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores de diamètres supérieurs à 50 nm.

Les CA riches en micropores ont des surfaces spécifiques élevées et sont particulièrement utilisés pour des procédés de purification des gaz. Pour le traitement d'effluents liquides, les CA mésoporeux sont plus efficaces car la diffusion en phase liquide dans la porosité nécessite des diamètres de pores plus importants. Les mésopores peuvent également jouer un rôle importants dans le processus d'adsorption en phase liquide de molécules organiques de grandes tailles moléculaires comme les composés phénoliques [85]. Le rôle des macropores est de faciliter la diffusion des polluants dans les porosités internes et l'adsorption de molécules de polluants de grandes tailles [79].

A.4.2.2.2 Les fonctions de surface des charbons actifs

Bien qu'ils soient cités parmi les adsorbants les plus apolaires, les CA présentent des surfaces avec des fonctions chimiques oxygénées qui jouent un rôle essentiel dans les mécanismes d'adsorption. Ces fonctions chimiques sont classées en deux grands groupes : les fonctions acides et les fonctions basiques [79]. Les fonctions acides sont des centres nucléophiles et les fonctions basiques des centres électrophiles. Elles interviennent principalement dans l'adsorption en milieu aqueux des composés organiques, ces derniers étant pour la plupart polaires ou électriquement chargés [49].

Les fonctions acides sont constituées de groupements tels que les carboxyles, les hydroxyles, les quinones, les carbonyles et les lactones (Figure A-11.a). Les pyrones et les chromenes sont très souvent cités parmi les fonctions basiques [79]. Ces différentes fonctions chimiques représentent des sites nucléophiles et électrophiles susceptibles de réagir avec plusieurs familles de polluants en milieu aqueux.

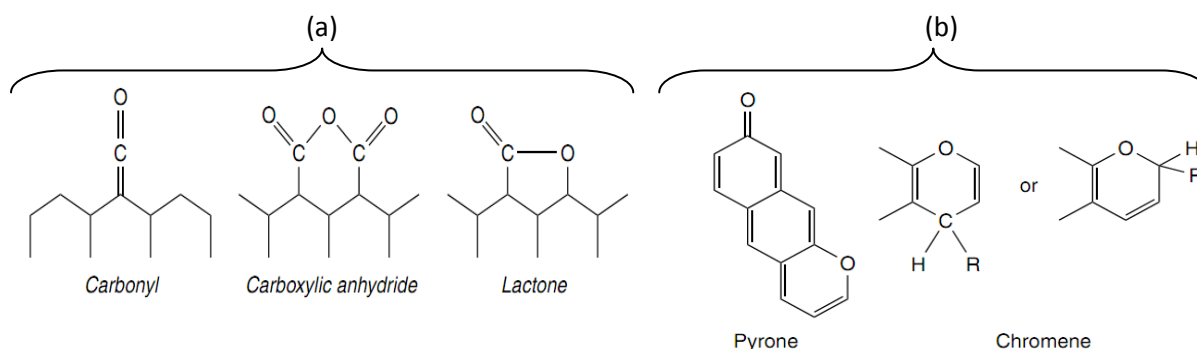


Figure A-11. Les principales fonctions chimiques trouvées à la surface des charbons actifs (a) fonctions acides (b) fonctions basiques[79].

Par ailleurs, l'agencement des cycles aromatiques dans le CA entraîne une délocalisation des nuages électroniques pour créer des sites favorables aux interactions électrostatiques, notamment les forces de van der Waals. C'est sur ces sites que s'adsorbent les polluants apolaires et les molécules organiques contenant le noyau aromatique [79].

D'une manière générale, la polyvalence des fonctions de surface et de la taille des pores font du CA un adsorbant efficace pour une large gamme de polluants de tailles et de natures chimiques différentes.

A.4.2.3 Synthèse des charbons actifs

A.4.2.3.1 Les matières premières utilisées pour la synthèse des charbons actifs

Les CA sont produits depuis l'antiquité à partir du bois, des ossements d'animaux et des coques. Au début du 21^{ème} siècle, les CA commerciaux sont principalement obtenus à partir de charbon minéral, de houille, du bois et de coques de noix de coco [86]. Pour des raisons économiques et environnementales, des précurseurs moins conventionnels en majorité issus de ressources renouvelables et non fossiles, sont de plus en plus utilisés pour élaborer les CA. Dans leur article de revue parue en 2007, Dias *et al.*[36] dénombre des milliers de travaux de recherche qui ont porté sur la synthèse des CA à partir de nouveaux types de précurseurs, pour des applications dans la dépollution de l'eau. Plusieurs autres articles de revues répertorient et classent les différentes biomasses potentiellement utilisables pour la production des CA à grande échelle [25,36]. Il s'agit essentiellement des sous-produits issus des industries agricoles et agroalimentaires, qui produisent des quantités importantes de sous-produits de nature lignocellulosique. La biomasse lignocellulosique est constituée de macromolécules caractéristiques que sont: les hémicelluloses, la cellulose et la lignine (Figure A-12).

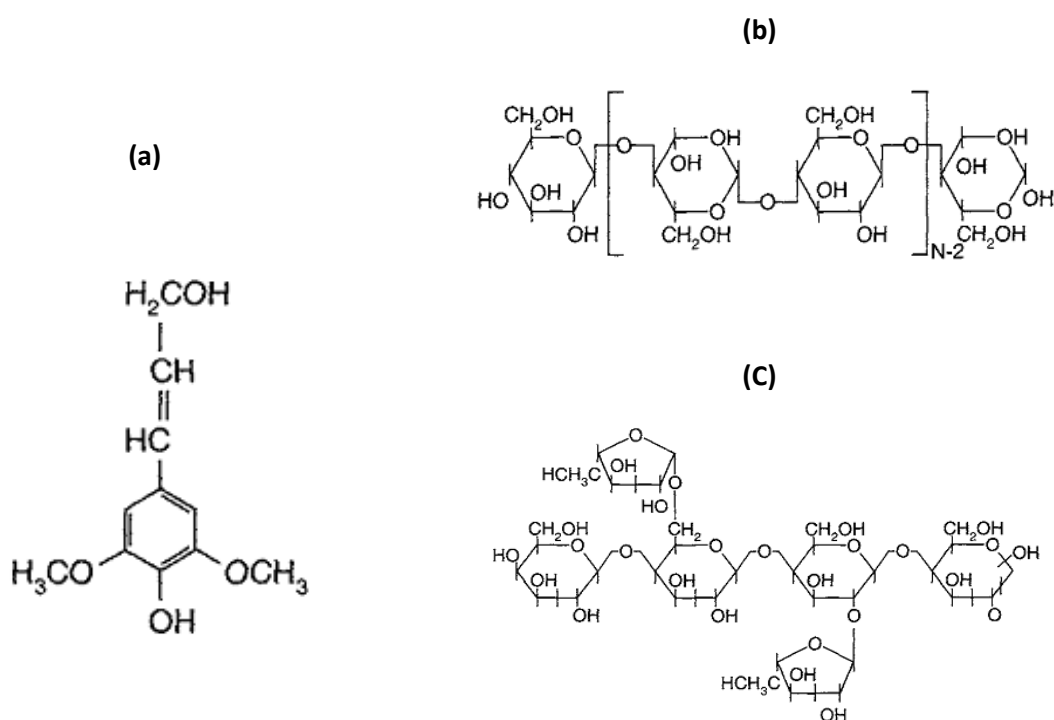


Figure A-12. Macromolécules constitutives des biomasses lignocellulosiques (a) lignine (b) cellulose (c) hémicellulose

La biomasse lignocellulosique résulte de l'assemblage de tissus issus de la croissance, de la différenciation et de la mort de cellules végétales [87]. Les différences entre les biomasses de nature lignocellulosique se trouvent au niveau de la proportion des différentes fractions macromoléculaires ainsi que des éléments mineurs tels que les extractibles et les inorganiques. Il existe des biomasses propres à certains pays ou certaines régions, qui s'adaptent mieux (ou exclusivement) aux conditions climatiques de ces derniers. Les pays de l'Afrique subsaharienne, disposent d'un fort potentiel en sous-produits de nature lignocellulosique issus des activités artisanale, agricole et agroindustrielle [88]. Pouvant être valorisés dans la production du CA, ces résidus lignocellulosiques représentent une opportunité intéressante pour ces pays en voie de développement.

A.4.2.3.2 Les méthodes et mécanismes de synthèse du charbon actif

La synthèse des charbons actifs requière des étapes de pyrolyse et d'activation de la biomasse. La pyrolyse conduit à la formation du charbon qui est ensuite activé suivant différentes voies pour donner le charbon actif.

La pyrolyse de la biomasse et la formation du charbon

La pyrolyse est une conversion de la matière sous l'action de la chaleur et en absence d'un agent oxydant, principalement l'O₂. L'atmosphère désoxygénée est très souvent assurée par un balayage de la chambre de réaction par un gaz inerte. Au cours de la pyrolyse, les macromolécules qui constituent la biomasse sont progressivement transformées par des réactions thermochimiques diverses. Les réactions qui se produisent conduisent à la production de nombreux composés gazeux et à la formation d'un solide constitué d'un réseau dense d'atomes de carbone qui constitue le charbon. Les réactions thermochimiques qui se déroulent dans la biomasse ont fait l'objet de nombreuses études basées sur l'analyse thermogravimétrique (ATG) [89–91]. Le couplage de l'ATG avec des analyses de dosage en phase gaz (MS, GC, IRTF..) a permis d'avoir une bonne connaissance des mécanismes thermochimiques de conversion [87,91–93]. La Figure A-13 résume des trois principaux mécanismes de conversion des macromolécules de la biomasse.

Pendant la pyrolyse, trois principaux mécanismes se déroulent dans la biomasse de façon quasi simultanée (Figure A-13) :

- (a) La formation du résidu solide appelé charbon,
- (b) La dépolymérisation des macromolécules,
- (c) La fragmentation des monomères.

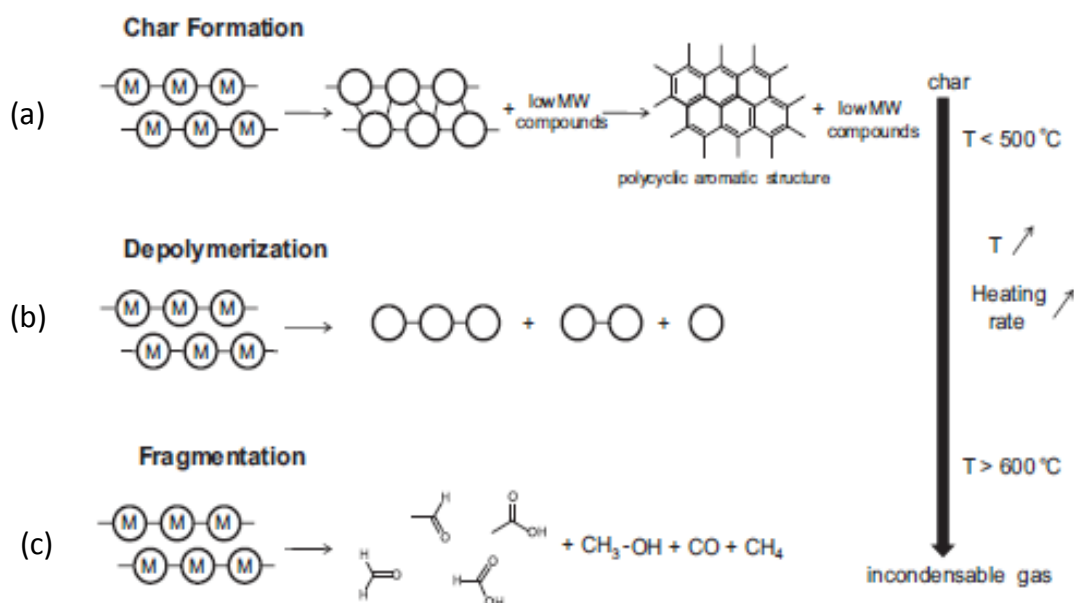


Figure A-13. Mécanismes simplifiés des voies de conversion de la biomasse lignocellulosique. M représente l'unité monomérique [94]

La formation du charbon est la résultante des réactions de cyclisation suivies de la formation des noyaux aromatiques. Le réarrangement des noyaux aromatiques conduit à la réticulation entre les cycles aromatiques qui définit la structure finale du solide obtenu. Les réactions associées à la formation du charbon dégagent essentiellement des molécules volatiles de faibles masses molaires [94].

Les réactions de dépolymérisation correspondent à la rupture des liaisons covalentes entre les unités de monomères. Au fur et à mesure de la montée en température, la dépolymérisation se poursuit jusqu'à ce que les molécules formées deviennent volatiles pour être dégagées en dehors du produit solide en formation. Si la molécule n'est pas assez petite, elle peut ensuite se condenser et se déposer à nouveau sur le solide.

Les réactions de fragmentation correspondent à la rupture de nombreuses liaisons chimiques au sein des unités de monomères. Elles se déroulent à des températures relativement élevées et conduisent à la formation de molécules de courtes chaînes qui s'échappent définitivement sous forme de gaz.

Les produits volatils dégagés par les trois mécanismes de la Figure 13 (au sein du solide) subissent par ailleurs des réactions secondaires dans la phase gazeuse. Les réactions de craquage cassent d'avantage les liaisons covalentes pour aboutir à des molécules plus petites

et plus volatiles. En revanche, des réactions de recombinaison aboutissent à des molécules plus grosses qui se condensent sous l'effet de leur masse moléculaire plus élevée.

Les différentes réactions thermochimiques qui se déroulent pendant la pyrolyse sont influencées par la composition de la biomasse utilisée, c'est-à-dire la teneur de chaque fraction macromoléculaire. Il est aujourd'hui établi qu'au fur et à mesure de la montée en température, les hémicelluloses arrivent à leur maximum de décomposition aux environs de 290 et 360°C. La cellulose par contre se décompose à des températures plus élevées, avec des pics de décomposition situés aux environs de 380°C [89]. La lignine en revanche se décompose à des températures plus élevées et sa contribution est plus importante dans la formation du produit solide que constitue le charbon.

Les voies d'activation en vue de l'obtention du charbon actif

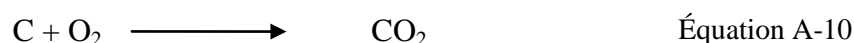
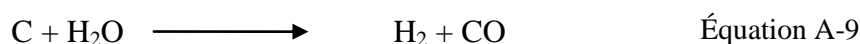
Le charbon est caractérisé par une forte teneur en atomes de carbone formant un réseau non ordonné de feuillets de cycles aromatiques. Le charbon actif s'obtient en générant dans le charbon une porosité dans laquelle se développent des surfaces spécifiques importantes : c'est l'activation. L'activation consiste à utiliser des agents chimiques extérieurs et à les faire réagir avec la biomasse ou le charbon pendant sa transformation [24,95]. En fonction de l'agent chimique utilisé, il existe deux principales voies d'activation : l'activation chimique et l'activation chimique.

(a) L'activation par voie chimique

L'activation par voie chimique se fait par traitement thermique de la biomasse [96–98] ou du char [47,99,100] préalablement imprégnés de substances chimiques. Ces dernières peuvent être de natures acide ou basique en fonction des propriétés spécifiques recherchées sur le CA. Les principaux agents chimiques utilisés sont des acides (H_3PO_4 , HCl , H_2SO_4 , ZnCl_2) ou des bases telles que NaOH et KOH . Leur présence catalyse les réactions de gazéification qui sont à l'origine de la création des pores dans la matrice carbonée du charbon. De plus, ils influencent la chimie de surface du CA en jouant un rôle catalyseur pour les réactions d'oxydation et de réduction [97]. Lorsqu'ils sont imprégnés directement dans la biomasse, leur caractère fortement acide et basique jouent un rôle dans les réactions de dépolymérisation et de fragmentation des macromolécules [49,98,101].

H_3PO_4 et KOH figurent parmi les agents chimiques les plus utilisés [97]. Les auteurs s'accordent à l'idée selon laquelle les ions PO_4^{3-} et K^+ forment dans un premier temps des ponts entre les molécules issus de la défragmentation des macromolécules [49]. Ces ions se

transformeraient progressivement sous leur forme réduite (notamment K^+ ionique en K métallique) pour quitter ensuite la matrice carbonée avec l'élévation de température, laissant une empreinte de porosité dans la structure du solide [49,101]. KOH et H_3PO_4 jouent également un rôle après que le charbon soit déjà formé car ils interviennent comme catalyseurs et comme réactifs pour gazéifier une partie du carbone du charbon [49,98]. Certaines réactions impliquées dans la gazéification en présence du KOH sont présentées par les Equations A-8, A-9, A-10 et A-11 [84].



KOH a tendance à développer plus de micropores (tailles de pores inférieures à 2 nm) alors que H_3PO_4 permet d'obtenir des pores de plus grandes tailles [15].

(b) L'activation par voie physique

Cette voie d'activation suppose une carbonisation préalable de la biomasse (entre 400 et 700°C) sous atmosphère de gaz inerte (azote, Argon ou hélium). Le charbon obtenu est ensuite gazéifié à des températures entre 800 et 1000°C, sous l'action d'un gaz oxydant comme la vapeur d'eau ou le CO_2 (ou un mélange des deux gaz), [102]. La gazéification permet d'éliminer les atomes de carbone de façon modérée et sélective afin de générer la porosité[103]. Les réactions de gazéification se déroulent conformément aux Equation A-9, A-10 et A-11 présentées plus haut.

A la lumière des travaux qui ont portés sur l'étude comparative entre les deux voies d'activation [104,105], il est établi que l'activation physique génère plus de mésopores. Par contre, l'action chimique génère en général plus de micropores et développe des surfaces spécifiques plus importantes. Aussi, l'activation chimique crée beaucoup plus de fonctions de surface [105] et permet aux CA d'adsorber un plus grand nombre de familles de polluants comparé aux CA obtenus par voie physique. Enfin, l'activation chimique a l'avantage de pouvoir produire des CA en une seule étape de synthèse et de faire des économies substantielles en termes d'énergie. C'est donc cette voie de synthèse qui a été développée dans la présente étude et qui sera présentée dans la suite de ce manuscrit.

A.4.2.4 La régénération des charbons actifs

En dépit de nombreux avantages reconnus aux charbons actifs, notamment par rapport à d'autres matériaux adsorbants, son utilisation industrielle nécessite des étapes de régénération [106–108]. La régénération est un procédé qui consiste à désorber ou à détruire les polluants retenus sur le CA saturé afin de le rendre à nouveau réutilisable. Il permet l'utilisation répétée du CA sur plusieurs mois et représente une part importante des coûts liés à l'utilisation du CA. Pour un cycle de vie de six mois, la régénération thermique du CA représente environ 85 % des coûts opérationnels [82]. Ces coûts sont liés à l'énergie thermique mobilisée, au transport vers les centres de régénération et à la main d'œuvre.

En fonction de la nature du polluant (organique ou inorganique), de sa dégradation ou non pendant le processus de régénération et de la technique mise en œuvre, il existe plusieurs voies de régénération des CA (Figure A-14). D'une manière générale, elles peuvent être classées en trois grands groupes : la régénération par voie physique, la régénération microbiologique et la régénération chimique.

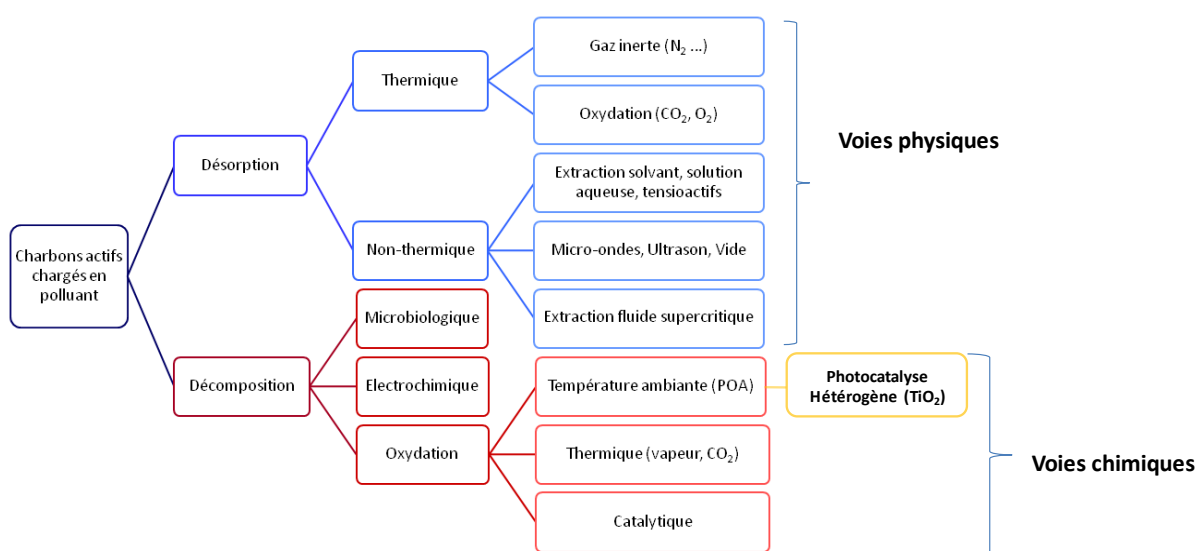


Figure A-14. Les voies de régénération des charbons actifs. Adapté des travaux de Miguet, 2015 [28]

A.4.2.4.1 La régénération par voie physique

La régénération thermique est la principale voie de régénération par voie physique [109] et peut s'appliquer au CA saturé par des polluants organiques ou inorganiques (métaux toxiques). Elle se fait soit en utilisant de la vapeur d'eau [109,110], soit en chauffant le matériau saturé sous air ou sous atmosphère inerte [53,111] jusqu'à des températures nécessaires pour brûler le polluant adsorbé sur le CA. Lorsque le matériau est chauffé sous air, il s'agit de la régénération thermique oxydante car l'oxygène de l'air permet une

oxydation des polluants adsorbés, en particulier les polluants organiques. La régénération thermique permet de rendre à nouveau accessible la surface des grains et les températures élevées (jusqu'à 800°C) assurent également la désinfection de l'adsorbant. Bien qu'elle soit l'une des plus efficaces et la plus utilisée, la régénération thermique présente certains inconvénients [109]: elle engendre des pertes importantes du matériau due à la combustion partielle du CA (jusqu'à 10 % de masse) ; le polluant désorbé est seulement dégradé en partie et le reste se retrouve dans l'atmosphère ; le CA régénéré perd en performance au fil des cycles de régénération ; enfin, la technique est très énergivore car la consommation énergétique de la régénération représente environ 40 % de celle utilisée pour la production initiale du CA[28].

Des variantes de la régénération thermique sont également proposées dans la littérature [107]. Dans la régénération catalytique oxydative thermique, le CA est imprégné avec des oxydes métalliques (Fe_2O_3 , CuO , Al_2O_3) ou des métaux (Pt, Pd) avec pour but d'obtenir des températures de dégradation plus basses. Les ultrasons et les micro-ondes sont également utilisés pour élever la température des adsorbants saturés et provoquer la désorption des espèces adsorbées. La plupart de ces techniques physiques restent encore à l'échelle expérimentale [109].

A.4.2.4.2 La régénération microbiologique :

Elle est adaptée aux CA saturés par des molécules biodégradables et exige des conditions opératoires bien maîtrisées pour assurer une cinétique rapide des réactions de catalyse enzymatique[46,107]. La technique a recours aux microorganismes pour dégrader les molécules de polluants adsorbées. Les microorganismes peuvent soit être incorporés au CA sous forme de film biologique, avant le traitement d'adsorption, soit intervenir après que le CA ait été saturé par le polluant.

La première approche est utilisée dans les boues activées avec pour inconvénient que le film de microorganismes détériore considérablement les propriétés d'adsorption du CA. En ce qui concerne la seconde approche, le mécanisme de biodégradation le plus accepté est celui où le polluant est d'abord désorbé et relâché dans la solution, puis dégradé par le microorganisme en phase liquide. La longue durée des réactions de biodégradation du polluant représente un inconvénient majeur de la régénération par voie microbiologique.

A.4.2.4.3 La régénération par voie chimique

C'est la seconde voie la plus utilisée après la régénération thermique, elle a été développée pour réduire les coûts énergétiques engendrés par d'autres voies de régénération [29,107].

L'approche la plus simple consiste à utiliser des solvants (aqueux ou organiques) afin d'extraire le polluant adsorbé. Pour augmenter les rendements de régénération en milieu aqueux, des solutions salines ou alcalines sont utilisées [29]. La bonne solubilité et la forte affinité de certains polluants vis-à-vis des solvants organiques permet leur extraction dans les alcools, les acides carboxyliques les amines et le benzène. Cependant, le caractère toxique des solvants organiques est très souvent rapporté [112,113]. L'utilisation des solvants hypercritiques proposée dans la littérature[114] implique des coûts d'opérations plus élevés.

Une variante prometteuse de la régénération chimique est la régénération oxydante à température ambiante, qui s'appuie sur les procédés d'oxydation avancée (POA). Dans ce cas, la régénération se fait soit en utilisant des réactifs à fort pouvoir oxydant, soit par photocatalyse hétérogène.

L'ozone est l'un des réactifs les plus efficaces [53] mais son utilisation exige qu'il soit produit sur le site à cause de sa courte durée de vie. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le réactif de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) et les persulfate ($S_2O_8^{2-}$) sont aussi utilisés pour produire les composés radicalaires nécessaires à la dégradation du polluant [115]. Ils peuvent être dissouts dans la suspension ou greffés à la surface du CA. Cependant, l'utilisation de ces différentes substances rend les procédés onéreux et des résidus de réactifs peuvent facilement se retrouver dans l'eau traitée.

La régénération du CA par photocatalyse hétérogène se distingue des autres techniques par voie chimique car aucune substance chimique n'est nécessaire. Greffer du TiO_2 sur du CA permet d'obtenir un matériau capable de photodégrader le polluant adsorbé [18,116]. Des études montrent qu'un couplage optimal des propriétés photocatalytiques du TiO_2 sans dégradation de la capacité d'adsorption du CA permettrait de mettre sur pied des systèmes de régénération performants [107]. Les possibilités de traitement par voie solaire renforcent d'avantage l'attractivité de cette voie de régénération.

A.4.2.4.4 Concept d'auto-régénération des charbons actifs par photocatalyse

La régénération du CA suppose qu'il soit dans un premier temps saturé par le polluant avant d'être régénéré séparément, au cours d'un traitement ultérieur. Lorsque la régénération se fait par photocatalyse, le TiO_2 greffé au CA est responsable de la dégradation du polluant

préalablement adsorbé sur le CA. En partant de l'hypothèse qu'un polluant adsorbé est ensuite automatiquement dégradé, le CA associé au TiO_2 (matériau CA- TiO_2) et continuellement soumis à la lumière UV devrait être capable de s'auto-régénérer. Sur le CA associé au TiO_2 , les molécules adsorbées de polluants sont immédiatement dégradées par le TiO_2 sous l'effet de la lumière UV (Figure A-15), permettant la conservation des propriétés d'adsorption des CA sur de longues périodes d'utilisation et des économies considérable d'énergie utilisée pour la régénération thermique du CA.

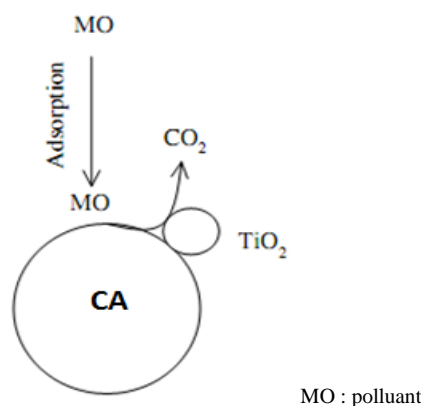


Figure A-15. Illustration schématique de la dégradation du polluant (a) sur le CA associé au TiO_2 [17]

Des économies substantielles d'énergie peuvent d'avantage se faire si la photocatalyse se fait par voie solaire (Malato *et al.* 2009), notamment dans les zones ensoleillées de l'Afrique subsaharienne.

Dans la littérature, les travaux comme ceux de Yuan *et al.*[117], Liu *et al.*[116], Zhang *et al.*[118] ont déjà montré que des matériaux CA- TiO_2 peuvent être recyclés sur des expériences en batch, destinées à la dépollution de l'eau contaminée par différents types de polluants. Toutefois, il est important de comprendre les mécanismes d'auto régénération de ces matériaux, par un suivi des cinétiques couplées d'adsorption et de photodégradation du polluant. Ces aspects sont très peu abordés dans la littérature.

A.4.3 Voies de synthèse des matériaux composites CA- TiO_2

Après avoir montré l'intérêt du CA dans la dépollution de l'eau et les possibilités d'associer sa capacité d'adsorption aux propriétés photocatalytiques du TiO_2 , il ressort que les matériaux hybrides CA- TiO_2 représentent une alternative intéressante pour l'élimination des polluants émergents. L'élaboration des matériaux hybrides CA- TiO_2 efficaces et à moindre coût est cependant un véritable challenge pour le monde de la recherche [13]. Cette section fait un état de l'art sur les techniques de synthèse existantes pour l'élaboration de ces

nouveaux matériaux. Les différents précurseurs de TiO_2 sont présentés dans un premier temps, suivis des méthodes de fixation du TiO_2 sur le support carboné constitué par le CA.

A.4.3.1 Les précurseurs de TiO_2 utilisés pour la synthèse des matériaux CA- TiO_2

Le TiO_2 utilisé pour la synthèse du catalyseur composite peut avoir plusieurs origines [18]. Il peut provenir d'un précurseur organique qui est transformé par hydrolyse pour donner des nanoparticules de TiO_2 (NPs- TiO_2). Dans ce cas, l'étape de transformation du précurseur pour former des NPs- TiO_2 actives est déterminante dans le processus d'obtention du matériau composite [119–121]. Le TiO_2 peut également provenir directement des poudres commerciales de NPs- TiO_2 préformées [14,19].

A.4.3.1.1 Les précurseurs organiques de TiO_2

Divers précurseurs sont utilisés dans la synthèse du TiO_2 par les méthodes sol-gel et de dépôt en phase gazeuse (présentées dans la section A.4.3.2 de ce document). Les précurseurs couramment utilisés sont des alkoxydes de titane dont la formule brute est $(\text{R-O})_4\text{Ti}$, R représentant un groupement alkyl. La Figure A-16 présente les formules chimiques de trois alkoxydes, et du tétrachlorure de titane (TiCl_4), également utilisé comme précurseurs [122].

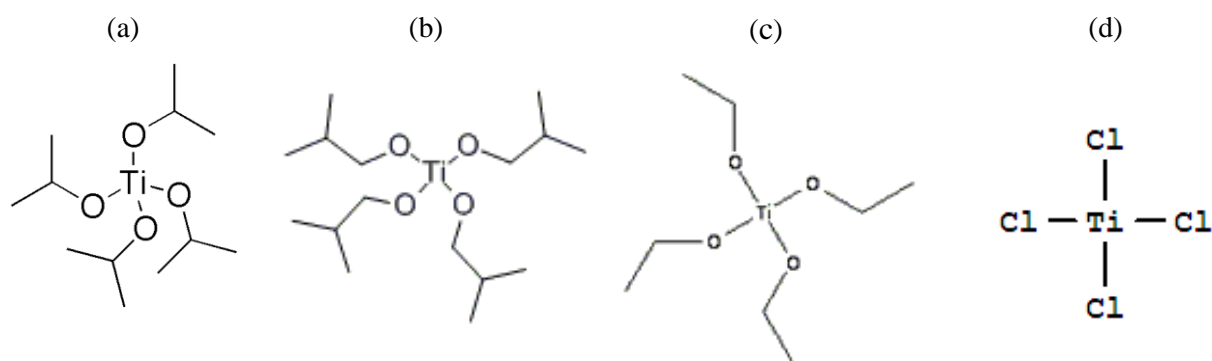


Figure A-16. Formules chimiques des précurseurs de TiO_2 : alkoxydes de Ti ((a) isopropoxyde (b) isobutoxyde (c) éthoxyde) et (d) tétrachlorure de titane

La caractéristique commune à ces molécules est leur forte réactivité en présence d'eau pour produire du TiO_2 , réactivité due à la présence de sites fortement électronégatifs dans leurs structures moléculaires, notamment l'oxygène pour les alkoxydes et le chlore pour le TiCl_4 [123]. L'isopropoxyde de titane, le butoxyde de titane et l'éthoxyde de titane sont les alkoxydes les plus cités dans la littérature car ils combinent plusieurs avantages recherchés dans le processus de synthèse du TiO_2 . Ils se dissolvent facilement dans l'alcool et sont moins sensibles à l'humidité de l'air [119]. Le tétrachlorure de titane (TiCl_4) et l'oxysulfate de titane

(TiOSO_4) sont également cités dans la littérature [122,124–126]. Ils ont surtout été utilisés par le passé pour la synthèse industrielle du TiO_2 mais ils posent des problèmes environnementaux, notamment le dégagement du gaz Cl_2 à partir de TiCl_4 [119,127]. Le carbure de titane (TiC) et le titane métallique sont quelques fois proposés comme alternatives pour le dépôt en phase vapeur du TiO_2 par voie oxydante, mais ils font encore l'objet des travaux de recherche [12].

Les alkoxydes sont des produits disponibles sur le marché avec en première place l'isopropoxyde de titane dont la production en 2015 atteint environ 7.000 tonne, selon les estimations données sur le site internet de *The Chemours Company*, spécialisé sur les marchés mondiale des produits chimiques. Ce dernier est donc disponible et peut servir à la synthèse du TiO_2 à grande échelle.

A.4.3.1.2 Les poudres commerciales de TiO_2

Les poudres de TiO_2 sous forme de nanoparticules sont également utilisées pour la synthèse des matériaux CA- TiO_2 [13]. Ce sont des produits industriels disponibles sur le marché et destinés à plusieurs secteurs d'activités (revêtement, bâtiment, catalyse, médecine...)[68]. Afin d'obtenir des surfaces spécifiques acceptables (dizaines de m^2/g de matériaux) nécessaires pour ces différentes applications, la méthode d'élaboration par hydrolyse des alkoxydes est généralement utilisée pour leur synthèse [128]. Le P-25 est la poudre la plus commercialisée, constituée de particules d'environ 20 nm de diamètre avec des surfaces spécifiques de l'ordre de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (surface BET)[121]. Il existe également sur le marché des poudres avec des particules plus grosses de l'ordre du micromètre, qui sont plus faciles à séparer de l'eau traitée, par comparaison aux nanoparticules du P-25 [3]. Mais à cause de leurs surfaces spécifiques plus faibles, leurs propriétés optiques sont moins intéressantes. Selon le site internet de *The Chemours Company*, la production mondiale du TiO_2 en 2016 est évaluée à plus de 5,5 millions de tonnes.

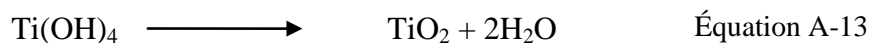
A.4.3.2 Voies de fixation des nanoparticules de TiO_2 sur le charbon actif

Différentes techniques permettent de fixer les nanoparticules de TiO_2 (NPs- TiO_2) sur les CA en vue d'obtenir les matériaux hybrides CA- TiO_2 . En fonction de la nature de l'agent précurseur et de la technique de dépôt des NPs- TiO_2 , les méthodes de fixation peuvent être classées suivant trois principales catégories [18]: la voie sol gel, les dépôts en phase vapeur et la méthode par infiltration du CA par des suspensions de NPs- TiO_2 .

A.4.3.2.1 Fixation des nanoparticules TiO₂ par voie sol gel

C'est probablement la voie la plus rapportée pour la synthèse des matériaux CA-TiO₂[12,122]. Elle consiste à utiliser du gel de TiO₂ pour imprégner les particules de CA. Les gels sont préalablement obtenus par hydrolyse d'un alkoxyde soit dans un solvant organique[16,129–131], soit dans un excès d'eau qui joue en même temps le rôle de solvant et de réactif [132,133].

Pour le premier cas, l'eau et l'alkoxyde utilisés comme réactifs sont dissouts dans un solvant organique (généralement des alcools) dans des proportions proches de leur rapport stœchiométrique (ratio molaire $R = [H_2O]/[Ti(OH)_4] < 20$). Les réactions d'hydrolyse de l'alkoxyde de titane conduit à la formation d'hydroxyde suivant la réaction de l'Équation A-12. Le contrôle de la température et de l'acidité du milieu favorise la condensation des monomères d'hydroxyde (Ti(OH)₄) et la formation d'un réseau constitué de liaisons Ti-O (Équation A-13)[128].

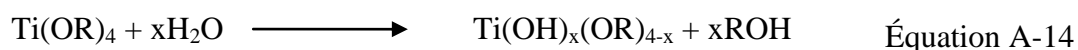


R représentant la chaîne alkyl (C_xH_{2x+1}) du précurseur de titane

Le réseau de liaison Ti dans le solvant se traduit à l'échelle macroscopique par un liquide épais appelé gel de TiO₂. Ce gel est ensuite séché et recuit pour être transformé en cristaux de TiO₂.

Lorsque ces réactions ont lieu en présence du CA (granulaire ou en poudre), les cristaux de TiO₂ précipitent en se déposant dans les pores et sur les surfaces du CA. Les grandes surfaces développées sur les CA permettent une bonne dispersion des NPs-TiO₂. Le dépôt de TiO₂ favorise la création d'interactions (physique et parfois covalente) entre les éléments atomiques à la surface du CA et les NPs-TiO₂. Les liaisons formées sont renforcées par une étape de recuit et permettent d'obtenir le matériau hybride final [134–136]. Les recuits sont des traitements thermiques modérés (en général inférieurs à 500°C) appliqués à l'échantillon sous une atmosphère contrôlée.

Dans la réalité, l'Équation A-12 n'est pas totale et il se forme des espèces de composés partiellement hydrolysées[68] (Équation A-14).



La réaction de l'Équation A-14 est indésirable car elle conduit à la formation du TiO_2 impurs contenant de la matière organique issue des groupements alkyl du précurseur. Cette réaction peut être limitée en utilisant des tensioactifs comme les dérivés d'ammonium (céthylméthylammonium, Diméthylformamide, sulfate d'ammonium) pour rendre le milieu homogène et densifier ainsi les points de rencontre entre les molécules des différents réactifs[13].

Les conditions d'homogénéité peuvent également être favorisées par l'augmentation de la pression dans l'enceinte où se déroulent les réactions d'hydrolyse. En effet à pressions élevées et fonction de la température, les solvants se comportent comme des fluides supercritiques. Lorsque le solvant est l'eau, la méthode est dite « hydrothermale »[137–140]. Lorsqu'il s'agit d'un solvant organique, la méthode est dite « solvothermale »[76,141].

L'utilisation des solvants organiques et les coûts énergétiques liés aux conditions de pression représentent de véritables obstacles à l'élaboration durable des matériaux CA- TiO_2 par voie sol gel. Les travaux de Bosc *et al.*[132], Andronic *et al.*[133], Hanaor *et al.*[128] ont toutefois montré la possibilité de produire du TiO_2 actif en utilisant l'eau comme solvant dans les conditions de pression ambiante. Ces travaux montrent qu'en jouant uniquement sur les paramètres que sont la température, le pH ou le ratio eau/alkoxyde, il est possible de contrôler la vitesse d'hydrolyse pour obtenir du TiO_2 actif. Cette approche est intéressante car elle permet de se dispenser de l'utilisation de nombreux réactifs (solvants organiques et tensioactifs) et des conditions extrêmes de pression qui impliquent des coûts élevés de production du TiO_2 [133]. Très peu de travaux ont utilisé cette voie pour élaborer les matériaux CA- TiO_2 . Cette nouvelle approche permettrait aussi de simplifier le procédé de synthèse du gel souvent jugé long et coûteux par des auteurs ayant expérimentés d'autres voies de synthèse.

A.4.3.2.2 Fixation des nanoparticules TiO_2 par voie de dépôt en phase vapeur

A la base, cette technique est utilisée dans l'industrie chimique pour déposer de fines couches de composés sur des matériaux supports, à partir de divers précurseurs. Plusieurs auteurs l'ont ensuite utilisée pour déposer du TiO_2 à la surface des matériaux carbonés dont le CA [17,18,142,143]. Les précurseurs les plus utilisés sont les alkoxydes de titane (isopropoxyde, isobutoxyde, éthoxyde) et quelques fois le TiCl_4 [143]. Ces composés sont chauffés et vaporisés (sous pression réduite) puis acheminés dans un réacteur contenant le

support CA. L'utilisation d'un gaz vecteur (principalement le N_2) permet de contrôler la pression et le transport du précurseur sous forme de gaz entre les différents compartiments utilisés pour le procédé. Le caractère anhydre du précurseur est une condition indispensable pour prévenir les réactions d'hydrolyse et la formation d'un dépôt hétérogène constitué de plusieurs familles de composés.

Malgré les avantages relevés par les adeptes de la technique notamment la rapidité du procédé et le déroulement en une seule étape, le dépôt en phase vapeur exige un équipement sophistiqué pour une bonne maîtrise de la température et de la pression dans les différents compartiments. Par ailleurs, les faibles pressions et les températures élevées appliquées au système impliquent des coûts énergétiques relativement élevés [14].

A.4.3.2.3 Infiltration du charbon actif par des suspensions de nanoparticules TiO_2

Cette voie consiste à imprégner le CA avec des NPs- TiO_2 préformées contenues dans une suspension aqueuse [18] ou alcoolique [14,19]. Dans la pratique, le CA est introduit dans la suspension et le mélange est agité pour permettre l'infiltration de la solution dans la porosité développée dans le CA. Une étape d'évaporation permet aux NPs- TiO_2 de rester collées aux surfaces des particules de CA. Un traitement thermique ultérieur (le recuit) permet en général de renforcer les liaisons entre les phases CA et TiO_2 .

La méthode présente l'avantage d'être simple et la photoactivité du matériau hybride obtenu est quasi garantie car le TiO_2 utilisé à la base est déjà sous sa forme cristalline anatase [144–146]. En effet, la synthèse des catalyseurs CA- TiO_2 avec peu de produits chimiques est très encourageante dans le contexte actuel marqué par le souci de la protection de l'environnement. Cependant avec cette technique, l'inconvénient relevé par de nombreux auteurs est la faiblesse des forces de liaisons existant entre le CA et le TiO_2 [13]. D'après la littérature, ces liaisons sont essentiellement physiques et ne permettent pas de garantir une bonne stabilité mécanique du matériau. A cet effet, certains liants sont utilisés notamment des résines d'époxyde [117,147] mais des résidus de liants dans le matériau peuvent s'avérer néfastes pour les propriétés d'adsorption du matériau hybride.





A.4.4 Conclusion partielle

Au terme de cette sous partie consacrée à l'état de l'art sur les matériaux hybrides CA- TiO_2 , il ressort que les CA sont de bon matériaux adsorbants peu coûteux, pouvant être obtenus par différentes techniques d'élaboration à partir de la biomasse. Greffer du TiO_2 sur le CA permet d'obtenir un matériau hybride CA- TiO_2 capable non seulement d'adsorber les

polluants contenus dans des eaux contaminées, mais également de les dégrader. Les voies de fixation du TiO_2 sur du CA présentent cependant des inconvénients majeurs, notamment sur les plans économique, environnemental et de la simplicité. Il y a donc une nécessité de développer des techniques de préparation simples et surtout peu coûteuses, pour obtenir des matériaux hybrides accessibles et faciles d'utilisation dans les pays de l'Afrique subsaharienne, pour le traitement de l'eau par voie solaire.

A.5 Modélisation des mécanismes de photocatalyse sur les matériaux CA-TiO₂

En génie des procédés, la modélisation permet d'avoir une approche quantitative des phénomènes physicochimiques observés dans un système. En règle générale, elle s'appuie sur un bilan matière ou énergie autour d'un système étudié, soumis à diverses transformations. En photocatalyse hétérogène, les transformations sont gouvernées par les réactions chimiques qui se déroulent entre le polluant, le catalyseur et l'énergie apportée par le rayonnement UV. En considérant un système aussi petit que celui d'un grain de catalyseur, plusieurs situations sont envisageables en fonction de l'emplacement exact où se déroule la réaction de photodégradation [64]:

-  la réaction se produit entre le radical et le polluant, tous les deux adsorbés sur le catalyseur,
-  la réaction se produit entre le radical en solution et le polluant adsorbé,
-  la réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution,
-  la réaction se produit entre les deux espèces en solution

Pour les études cinétiques, il est délicat de déterminer l'approche la plus adaptée pour un catalyseur donné, rien n'empêchant aux différentes situations décrites de coexister dans un même système. Cependant, pour un matériau qui possède une forte capacité d'adsorption comme les CA-TiO₂, l'hypothèse selon laquelle les réactions se produisent à la surface du catalyseur peut être faite [148]. C'est le cas du modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) qui est très utilisé pour modéliser les cinétiques de dégradation en photocatalyse [64]. D'après le modèle L-H, la vitesse de réaction (v) du polluant adsorbé sur un photocatalyseur est donnée par l'Équation A-15.

$$v = k_r \theta \quad \text{Équation A-15}$$

k_r étant la constante de vitesse de la réaction et θ la fraction du matériau couverte par le polluant.

D'après cette équation, la vitesse de la réaction sera d'autant plus rapide que le catalyseur, en l'occurrence le TiO₂, sera couvert par les molécules de polluants. Dans ces conditions, la forte capacité d'adsorption du CA (dans les matériaux hybrides CA-TiO₂) contribuerait à mobiliser les molécules de polluants autour des NPs-TiO₂, impliquant une augmentation de la valeur de θ et de la vitesse de réaction (r). Cependant la valeur de θ change avec le temps, conformément aux équilibres d'adsorption entre le polluant en solution et en phase adsorbée.

Dans un premier temps, cette sous partie présente les modèles couramment utilisés pour décrire les mécanismes purement d'adsorption sur des adsorbants poreux comme les matériaux CA-TiO₂. La modélisation des phénomènes de photodégradation sur ces matériaux sera ensuite abordée.

A.5.1 Modélisation des phénomènes d'adsorption des polluants sur les matériaux poreux

La capacité d'adsorption (q) est le paramètre principal pour décrire un matériau adsorbant. Il se définit comme la quantité d'élément adsorbé par unité de masse du matériau. A cours d'une expérience d'adsorption, ce paramètre change au cours du temps et permet de représenter les cinétiques d'adsorption. Ce paramètre prend une valeur caractéristique lorsqu'un état d'équilibre est atteint entre l'adsorbant et le fluide d'où provient l'élément adsorbé. Dans le cas de la dépollution de l'eau, un état d'équilibre est atteint entre la quantité de polluants adsorbée sur le CA (q_e) et la concentration résiduelle dans la solution traitée (C_e). Plusieurs états d'équilibre peuvent ainsi être déterminés en fonction de la concentration initiale en polluant de la solution, ce qui se représente autrement par un ensemble de couples de points (q_{ei} , C_{ei}). Lorsque les expériences se font à température constante, la représentation graphique $q_e = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption.

Dans cette section, les modèles d'isothermes d'adsorption seront d'abord présentés, suivis des modèles régissant les cinétiques d'adsorption des polluants sur les matériaux poreux.

A.5.1.1 Les modèles d'isothermes d'adsorption des polluants sur les matériaux poreux

Les isothermes sont des courbes d'équilibre d'adsorption utilisées pour caractériser les adsorbants, notamment l'étude de leur structure poreuse. Selon la classification IUPAC, il existe six types d'isothermes qui traduisent les différents comportements des adsorbants vis-à-vis des molécules adsorbées en phase gazeuse (Figure A-17). Ces formes d'isothermes sont utilisées pour déterminer la structure poreuse des CA par l'analyse de l'adsorption/désorption de N₂ gazeux.

L'isotherme de type I est caractérisé par une augmentation progressive de la quantité adsorbée jusqu'à l'atteinte d'un plateau horizontal qui traduit la saturation de l'adsorbant. Cette isotherme est caractéristique de la présence de micropores qui se remplissent très rapidement et implique des interactions relativement fortes (parfois chimisorption) entre le polluant et l'adsorbant. Ce type d'isothermes se rencontre généralement sur les CA [149].

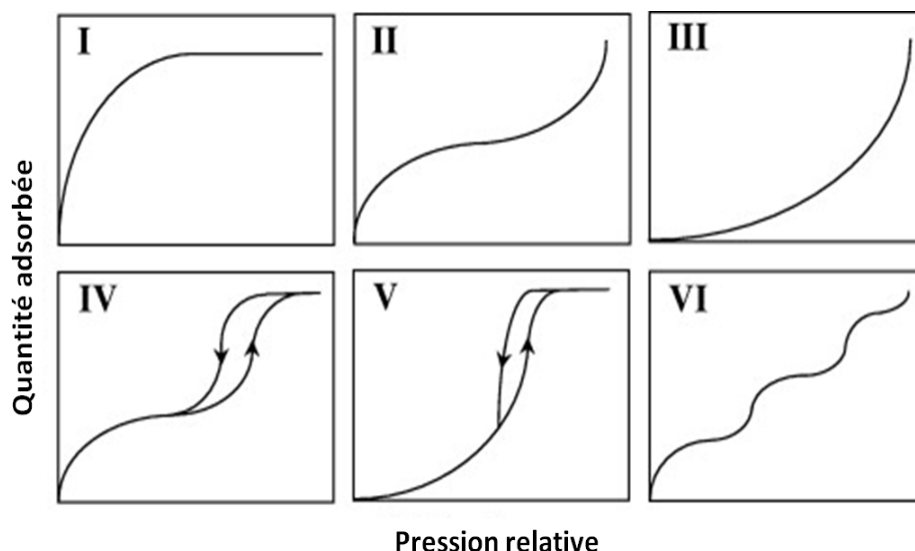


Figure A-17. Classification des isothermes d'adsorption d'après l'IUPAC

Les isothermes de types II et III sont caractérisées par l'absence de plateaux et sont obtenus avec des matériaux peu poreux ou alors essentiellement macroporeux. Cependant, les isothermes de type III peuvent traduire les faibles interactions adsorbant/polluant. Le type IV est caractérisé par un plateau de saturation obtenue après remplissage des mésopores dans lesquels se produit une condensation capillaire. La condensation de l'adsorbat entraîne une différence de comportement selon qu'on évolue en adsorption ou en désorption : c'est le phénomène d'hystérèse qui est caractéristique de la présence de mésopores. Ce phénomène se retrouve également sur les isothermes de type V mais avec des interactions adsorbat/adsorbant plus faibles. Encore appelées « isothermes en escalier », les isothermes de type VI sont obtenues lorsque les espèces adsorbées forment des couches superposées les unes après les autres.

Les formes d'isothermes ci-dessus décrites peuvent aussi être utilisés pour l'adsorption en phase liquide mais dans la littérature, des modèles mathématiques d'isothermes ont été développés pour décrire les mécanismes d'adsorption, et sont mieux adaptées à l'adsorption en phase liquide. En ce qui concerne les CA, les modèles d'isothermes les plus utilisés sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

A.5.1.1.1 Le modèle d'isotherme de Langmuir

Langmuir suppose qu'il n'y a pas d'équilibre « statique » mais plutôt un équilibre adsorption/désorption des espèces d'adsorbat qui sont continuellement « bombardées » sur les surfaces du CA [150]. L'homogénéité des surfaces, l'adsorption en monocouche et la faible

interaction des espèces d'adsorbat entre elles sont les hypothèses du modèle. A l'équilibre d'adsorption, la quantité adsorbée (q_e) vérifie l'Équation A-16.

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Équation A-16}$$

q_e , la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1}) ; q_{\max} , la capacité d'adsorption maximale (mg.g^{-1}) ; C_e la concentration à l'équilibre ; K_L la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir. K_L et q_{\max} dépendent de la température et se déterminent expérimentalement en traçant la droite $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$ qui découle de la forme linéaire du modèle (Équation A-17).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad \text{Équation A-17}$$

A.5.1.1.2 Modèles d'isotherme d'adsorption de Freundlich

Le modèle de Freundlich est proposé dès 1906 pour décrire les phénomènes d'adsorption sur les matériaux à surface hétérogène, notamment les CA [28]. C'est un modèle empirique qui tient uniquement compte de l'hypothèse selon laquelle les sites d'adsorption sont énergétiquement hétérogènes (Équation A-18).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Équation A-18}$$

Avec K_F (L.g^{-1}) et n des constantes caractéristiques d'une température et d'un polluant donnés. n est un nombre adimensionnel qui doit être supérieur à 1. Le modèle de Freundlich est très utilisé pour caractériser les CA mais il reste assez imprécis pour décrire les isothermes dans la zone de faibles concentrations [82,28]. K_F et n sont obtenus expérimentalement après détermination de la droite $\log(q_e) = f(\log(C_e))$ qui découle de la forme linéaire du modèle (Équation A-19).

$$\log(q_e) = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Équation A-19}$$

A.5.1.2 Les modèles de cinétiques d'adsorption d'un polluant sur un matériau poreux

Les phénomènes de transport qui régissent l'adsorption sur un matériau relèvent du transfert de masse. La connaissance des mécanismes de transferts au niveau de chaque étape du mécanisme est nécessaire pour modéliser la vitesse d'adsorption d'un polluant donné. En

effet, au-delà de l'affinité chimique de ce dernier avec l'adsorbant, la vitesse de migration du polluant de la phase liquide vers la phase solide est susceptible d'influencer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. En guise de rappel, (Cf. Figure A-9), le transport du polluant se fait suivant trois étapes successives : le transfert externe, le transfert interne et la diffusion de surface [48,82]. Les contributions de la convection ou de la diffusion dans le transfert externe dépendent des conditions d'agitation (adsorption en batch) ou d'écoulement (adsorption en lit fixe), c'est-à-dire l'hydrodynamique dans le milieu. Toutefois, à proximité de la surface de la particule d'adsorbant, le transfert du polluant se fait par diffusion dans la couche limite diffuse du liquide (Figure A-9). Dans ce cas, la vitesse de transfert est la différence de concentration entre cette couche de liquide et la surface de la particule. Une fois la particule atteinte par le polluant, le transfert interne (ou intraparticulaire) correspond à la diffusion dans la porosité du fluide suivi de l'adsorption effective sur la surface à l'intérieur du pore. Le polluant peut également diffuser sous forme adsorbée à l'intérieur des pores des zones de fortes concentrations vers les zones de faibles concentrations.

La modélisation de la cinétique d'adsorption doit donc prendre en compte toutes ces différentes étapes. Elle est basée sur le bilan matière autour des particules et sur des hypothèses qui considèrent que le rôle joué par certaines des étapes est négligeable. Le modèle homogène de diffusion de surface (Homogeneous Surface Diffusion Model : HSDM) décrit par l'Équation A-20 considère que la particule d'adsorbant est un milieu pseudo-homogène sur lequel le polluant migre par diffusion dans la couche limite (en équilibre avec la phase adsorbée) vers les sites vacants d'adsorption sur le solide [151].

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (D_s \cdot r^2 \frac{\partial q}{\partial r}) = \frac{\partial q}{\partial t} \quad \text{Équation A-20}$$

Avec D_s ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) les coefficients de diffusion de surface dans les pores respectivement, r (m) coordonnée radiale de la particule de CA considéré comme sphérique.

Un autre modèle dit PDM (Pore Diffusion Model) considère que la diffusion se fait dans la phase liquide contenue dans les pores et intègre dans son écriture la porosité ε du matériau.

Le modèle PSDM (Pore Surface Diffusion Model) est un mixte des modèles PDM et le HSDM, qui considère que les phénomènes de diffusions intraparticulaire et de surface coexistent.

D'une façon générale, les modèles PSDM, PDM et HSDM sont relativement complexes et exigent à chaque fois une adaptation d'écriture face à chaque cas spécifique de système d'adsorption. En revanche, le modèle LDF (Linear Driving Force) permet une description plus simple et plus générale des phénomènes de transferts. Il considère que la cinétique d'adsorption est régie par une force motrice qui est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité moyenne adsorbée à un moment donné (Équation A-21).

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k(q_e - \bar{q}) \quad \text{Équation A-21}$$

Avec \bar{q} (mg.g⁻¹) la quantité moyenne adsorbée par la particule de charbon actif, k (s⁻¹) le coefficient de transfert de matière effectif, q_e (mg.g⁻¹) la quantité adsorbée à l'équilibre.

La LDF peut s'appliquer aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide.

A.5.2 Les modèles de cinétiques de photodégradation d'un polluant en catalyse hétérogène

Les mécanismes de photodégradation des polluants peuvent être décrits par les principes qui régissent la catalyse hétérogène de manière générale. En catalyse hétérogène, les polluants sont dégradés après leur adsorption sur le catalyseur. La réaction de dégradation se déroule à la surface de ce dernier. Pour le cas de la dépollution de l'eau, cette section présente les modèles établis par différents auteurs pour décrire les cinétiques de dégradation des polluants par photocatalyse hétérogène.

A.5.2.1 Le modèle cinétique de Langmuir–Hinshelwood (L-H)

C'est un modèle suggéré pour la première fois en 1921 par Irving Langmuir puis développé en 1926 par le chimiste Cyril Hinshelwood pour décrire les réactions chimiques à la surface des solides [152]. Dans ce modèle, il est admis que les différents réactifs sont adsorbés à la surface du catalyseur où se déroule la réaction. Dans ces conditions pour un polluant en solution aqueuse, deux situations peuvent être possibles :

- (a) Le polluant et l'eau sont en compétition sur les sites actifs du catalyseur,
- (b) Le polluant et l'eau sont adsorbés à la surface sans compétition sur les sites actifs du catalyseur

Le modèle L-H considère que la cinétique de photocatalyse est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le polluant (θ). En fonction de l'hypothèse avec ou sans compétition entre le polluant et les molécules de solvant, les vitesses de dégradation du polluant sont respectivement exprimées par les Equations A-22 et A-23.

$$v = -\frac{\partial C}{\partial t} = k_r \theta = \frac{k_r K C}{1 + K C + K_s C_s} \quad \text{Équation A-22}$$

$$v = -\frac{\partial C}{\partial t} = k_r \theta = \frac{k_r K C}{1 + K C} \quad \text{Équation A-23}$$

Avec k_r ($\text{mg.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$), la constante de vitesse de la réaction ; K (L.mg^{-1}) la constante d'adsorption du réactif, C (mg.L^{-1}) la concentration au temps t (s); K_s , la constante d'adsorption du solvant ; C_s (-) la concentration du solvant et C_o (g.L^{-1}) la concentration initiale en polluant ;

En milieu aqueux, la concentration en solvant peut être considérée comme une constante ($C_s = 55.5 \text{ mol.L}^{-1} = \text{constante}$) très supérieure à la concentration du polluant. L'intégration mathématique de l'expression des vitesses conduit alors aux Equations A-24 et A-25.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) + \frac{K}{K + K_s C_s} (C_o - C) = \frac{k_r K}{1 + K_s C_s} t \quad \text{Équation A-24}$$

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) + K(C_o - C) = k_r K t \quad \text{Équation A-25}$$

En considérant que la concentration C_o est très faible, les Equations A-24 et A-25 sont alors réduites en une cinétique de premier ordre suivant l'Équation A-26.

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = k' t \quad \text{Équation A-26}$$

k' (s^{-1}), la constante de vitesse apparente.

La dégradation suit un mécanisme de L-H lorsque le tracé de la fonction $\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = f(t)$ est linéaire avec une droite passant par l'origine.

A.5.2.2 Autres modèles de cinétiques de dégradation d'un polluant en catalyse hétérogène

Le modèle L-H a le mérite d'être simple et basé sur des hypothèses clairement énoncées, notamment l'équilibre permanent entre la quantité de polluant en solution et en phase adsorbée. Plusieurs autres auteurs se sont appuyés sur ce modèle pour proposer de nouvelles écritures mathématiques dans lesquelles sont explicitement mis en évidence des paramètres importants à l'instar de l'intensité du rayonnement et la concentration en composés radicalaires (OH° principalement).

Dans leur publication parue en 1990, Turchi et Ollis [153] proposent plusieurs mécanismes possibles d'interaction entre les polluants, le photocatalyseur et le rayonnement UV. Ces mécanismes proposés (Figure A-18) mettent en évidence la formation des radicaux hydroxyl (OH°) à partir des charges (e^- et h^+) générées sur le photocatalyseur TiO_2 (Ti^{IV}). En résumé, Turchi et Ollis mettent un accent sur la dépendance de la vitesse de dégradation (r_{TO}) des polluants vis à vis de la capacité du photocatalyseur à générer des charges et à produire des radicaux hydroxyls.

Excitation	$\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$	(T1)
Adsorption	$\text{O}_2^- + \text{Ti}^{\text{IV}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2\text{H}^- + \text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH}^-$ (T2-a) ^a $\text{Ti}^{\text{IV}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{IV}}\text{-H}_2\text{O}$ (T2-b) $\text{site} + R_1 \rightleftharpoons R_{1,\text{ads}}$ (T3) $\text{OH}^\cdot + \text{Ti}^{\text{IV}} \rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{IV}}\{\text{OH}^\cdot\}$ (T4)	
Recombination	$e^- + h^+ \rightarrow \text{heat}$	(T5)
Trapping	$\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-OH}^- + h^+ \rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{IV}}\{\text{OH}^\cdot\}$ (T6-a) $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-H}_2\text{O} + h^+ \rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{IV}}\{\text{OH}^\cdot\} + \text{H}^+$ (T6-b) $R_{i,\text{ads}} + h^+ \rightleftharpoons R_{i,\text{ads}}^+$ (T7) $\text{Ti}^{\text{IV}} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{III}}$ (T8-a) $\text{Ti}^{\text{III}} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O}_2^-$ (T8-b)	
Hydroxyl Attack		
Case I	$\text{Ti}^{\text{IV}}\{\text{OH}^\cdot\} + R_{1,\text{ads}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} + R_{2,\text{ads}}$	(T9)
Case II	$\text{OH}^\cdot + R_{1,\text{ads}} \rightarrow R_{2,\text{ads}}$	(T10)
Case III	$\text{Ti}^{\text{IV}}\{\text{OH}^\cdot\} + R_1 \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} + R_2$	(T11)
Case IV	$\text{OH}^\cdot + R_1 \rightarrow R_2$	(T12)
Reactions of other radicals		
	$e^- + \text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O}_2^- + 2(\text{H}^+) \rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O}_2)$	(T13)
	$\text{Ti}^{\text{IV}}\text{-O}_2^- + (\text{H}^+) \rightleftharpoons \text{Ti}^{\text{IV}}(\text{HO}_2)$	(T14)
	$(\text{H}_2\text{O}_2) + (\text{OH}^\cdot) \rightleftharpoons (\text{HO}_2^\cdot) + (\text{H}_2\text{O})$	(T15)

Figure A-18. Mécanismes de réactions photocatalytiques selon Turchi et Ollis [153]

D'après Turchi et Ollis, la vitesse de dégradation autour d'une particule du catalyseur (de surface a_s) est une fonction de la quantité de polluant (R) et des ions hydroxyl en phase adsorbée (Équation A-27).

$$r_{TO} = k_{TO} \cdot [OH^\circ] [R] a_s \quad \text{Équation A-27}$$

Avec r_{TO} (mole.s⁻¹.particules⁻¹), k_{TO} (m⁻².s⁻¹) la constante de vitesse et a_s (m²) la surface de la particule

Emeline *et al.* [154] proposent plus tard un modèle dans lequel la vitesse d'élimination du polluant dans une suspension contenant le TiO₂ nanoparticulaire, est une fonction de la concentration (C) du polluant et du flux du rayonnement UV (ρ), suivant des ordres de réaction différents en fonction du paramètre. La vitesse de réaction est donc donnée par l'Équation A-28.

$$\frac{dC}{dt}(\rho, C) = (const) \cdot C^n \cdot \rho^m \quad \text{Équation A-28}$$

Avec C (moles.L⁻¹) la concentration en polluant, ρ (photons.m⁻².s⁻¹), m et n les ordres de réaction suivant les paramètres C et ρ .

En l'an 2000, Cassano et Alfano [155] proposent une écriture qui tient compte de la variation de rayonnement électromagnétique dans le volume des réacteurs contenant des catalyseurs en suspension. Cette approche permet de définir la vitesse locale d'adsorption d'énergie de rayonnement (Local Volumetric Rate of Energy Adsorption, LVREA) qui varie d'un endroit à l'autre du réacteur, ce dernier pouvant se présenter sous plusieurs configurations. La LVREA est ensuite utilisée pour établir la vitesse de réaction par unité de volume de la suspension, donnée par l'Équation A-29.

$$r_i(LVREA) = S_g \cdot C_{mp} \cdot \frac{r_p(x, t)}{a_s} \quad \text{Équation A-29}$$

Avec r_i (mol.s⁻¹.cm⁻³) la vitesse de réaction par unité de volume de la suspension S_g (cm².g⁻¹) la surface du catalyseur, C_{mp} (g.cm⁻³) la concentration massique du catalyseur, r_p (mol.s⁻¹.particule⁻¹) la vitesse de réaction à l'échelle de la particule. a_s (cm²) la surface de la particule de catalyseur.

En 2013, Zekri et Colbeau-Justin [156] utilisent l'approche LVREA pour évaluer le rendement quantique des réacteurs photochimiques, autrement dit la probabilité pour qu'un

photon absorbé par le catalyseur en suspension, soit réellement utilisé pour le processus de dégradation du polluant. Sannino et *al.*[157] proposent la même année un modèle dans lequel la lumière est considérée comme un « réactif immatériel ». L'expression de la vitesse de réaction proposée est donnée par l'Équation A-30.

$$v = k_m \cdot f_c \cdot g_l \quad \text{Équation A-30}$$

Avec k_m ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) le coefficient de vitesse, f_c et g_l des termes liés respectivement à l'adsorption du polluant et à l'utilisation de la lumière UV à la surface de l'adsorbant. L'expression de f_c et g_l étant donnée par les Équation A-31 et Équation A-32.

$$f_c = \frac{b \cdot C}{1 + b \cdot C} \quad \text{Équation A-31}$$

$$g_l = \frac{\alpha \cdot I}{1 + \alpha \cdot I} \quad \text{Équation A-32}$$

Avec b (L.mg^{-1}) et α ($\text{cm}^2.\text{m}^{-1}.\text{W}^{-1}$) respectivement, les coefficients d'adsorption du polluant et d'absorption de la lumière; I (W.cm^{-2}) l'intensité de la lumière.

Le modèle proposé par l'équipe de Sannino permet de tenir compte du rayonnement UV qui arrive à la surface du matériau et qui n'est pas totalement utilisé dans la réaction de dégradation du polluant.

En définitive, il existe dans la littérature une documentation assez fournie portant sur la modélisation des réactions sur des photocatalyseurs hétérogènes. Sur les matériaux CA-TiO₂, outre les réactions de photodégradation, les mécanismes d'adsorption jouent également un rôle important dans le processus global d'élimination du polluant. Les modèles de cinétique susmentionnés sont basés sur un équilibre entre les quantités de polluant en phase liquide et en phase adsorbée. A priori, ils sont peu adaptés aux matériaux poreux comme les matériaux CA-TiO₂, dans lesquels les limitations de transfert de matière dans les pores peuvent jouer un rôle majeur dans le processus global d'élimination du polluant. Des modèles basés sur le couplage des cinétiques d'adsorption et de photodégradation paraissent mieux adaptés à ces matériaux.

A.5.3 Modèles de couplage des phénomènes d'adsorption et de photodégradation.

Plusieurs auteurs ont eu à évaluer la synergie « adsorption/photodégradation » des matériaux CA-TiO₂ en montrant que les coefficients de vitesse apparente d'élimination du polluant avec le composite sont supérieurs à la somme de ceux obtenus avec le TiO₂ et le CA

pris séparément ($k_{CA-TiO_2} > k_{CA} + k_{TiO_2}$) [19,158–160]. Cette approche montre tout simplement le rôle joué par le CA dans sa capacité à concentrer le polluant autour des NPs-TiO₂. Toutefois, l'équilibre est toujours considéré entre les quantités de polluant en phase liquide et en phase adsorbée. La forte porosité des catalyseurs comme les matériaux *CA-TiO₂* nécessite de prendre en compte les limitations de transfert de masse, qui affecte significativement la vitesse d'adsorption. Dans ces conditions, la vitesse avec laquelle le polluant est éliminé ne dépend pas uniquement de la vitesse de réactions de dégradation proprement dit, mais également de la vitesse de transfert du polluant dans la porosité du matériau.

Très peu d'auteurs ont abordé la modélisation du couplage adsorption/photodégradation dans le sens de mettre en lumière les limitations des phénomènes d'adsorption par rapport à l'aspect photodégradation proprement dit. Yap et Lim [161] ont proposé un modèle de régénération photocatalytique du CA imprégné de TiO₂ dans lequel la diffusion du polluant à travers la porosité est explicitement adressée, le flux du polluant entre les phases solide et liquide étant donné par l'Équation A-33.

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{-dM_t}{dt} = \frac{D_L}{\delta_L} (C_{bulk} - C_{pore}) \quad \text{Équation A-33}$$

Avec J (mole.m⁻².s⁻¹) le flux de transfert du polluant, A (m²) la surface spécifique du composite, M_t (mole) la quantité de polluant en phase adsorbée, D_L (m².s⁻¹) coefficient de diffusion du polluant, δ_L (m) l'épaisseur de la couche limite diffuse, C_{int} (mole.m⁻³) concentration du polluant en phase liquide à l'interface directe avec la surface du catalyseur, C_{pore} (mole.m⁻³) concentration dans la porosité.

Avec cette écriture, les auteurs montrent que la vitesse de régénération dépend essentiellement de la vitesse avec laquelle les polluants adsorbés dans la porosité interne migrent pour atteindre le TiO₂ à la surface. Néanmoins, la contribution de la cinétique de photodégradation n'est pas explicitement mise en évidence dans ce modèle.

Goetz *et al.* [162,163] ont proposé un modèle qui met en avant le transfert du polluant sous l'effet d'une force motrice basée sur le modèle LDF d'une part, et la dégradation du polluant suivant une cinétique d'ordre 1 d'autre part. Ils appliquent ce modèle à un prototype de dépollution de l'eau dans lequel une cellule d'adsorption (lit de charbon) et un réacteur photocatalytique sont mis en série sur une boucle dans laquelle circule l'eau contaminée. Le modèle permet de suivre la disparition du polluant aussi bien en phase liquide qu'en phase solide (Equations A-34 et A-35).

$$\frac{V_r}{V_r} \cdot \frac{dC}{dt} = -S_{pm} \cdot K_{pm} \cdot (qe_{pm} - q_{pm}) \quad \text{Équation A-34}$$

$$\frac{dq_{pm}}{dt} = K_{pm} \cdot (qe_{pm} - q_{pm}) - (\alpha \cdot I) \cdot q_{pm} \quad \text{Équation A-35}$$

Avec $S_{pm}(\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3})$ la surface du réacteur par unité de volume du réacteur ; $K_{pm}(\text{s}^{-1})$ le coefficient de transfert de masse étroitement lié à la porosité du matériau ; Avec qe_{pm} et q_{pm} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) les quantités adsorbées de polluant sur le catalyseur respectivement à l'équilibre et à un moment donnée de la réaction; $\alpha (\text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1})$, coefficient photocatalytique caractéristique du matériau; $I (\text{W} \cdot \text{m}^{-2})$ l'intensité UV; V_r et $V_T (\text{m}^3)$ les volumes respectifs du réacteur et de la boucle de recirculation, les expériences se faisant en continue.

Outre le coefficient lié à la réaction de dégradation, le modèle intègre également le couplage avec les limitations par transfert de masse lors du processus d'adsorption exprimées selon le formalisme LDF. Le modèle tient compte de l'apport de l'intensité du rayonnement dans la vitesse de dégradation, cet apport devenant nul en absence de lumière.

Cette dernière approche pourrait également s'appliquer pour la modélisation du couplage des phénomènes adsorption/photodégradation dans les matériaux composites CA-TiO₂.

A.6 Conclusion et objectifs de l'étude

Au terme de cette première partie essentiellement bibliographique, il ressort que les composés organiques biorécalcitrants font partie des polluants émergents des eaux dans le contexte contemporain. La démultiplication de ces polluants persistants et toxiques représente un sérieux problème pour les pays en voie de développement, en particulier les pays de l'Afrique subsaharienne qui souffrent d'un important déficit en infrastructures de dépollution de l'eau. La plupart des techniques de dépollution utilisées de nos jours pour le traitement de l'eau ont du mal à éliminer totalement ces polluants organiques d'origine anthropiques, dont l'une des principales caractéristiques est la résistance à la biodégradation. Des techniques basées sur des procédés d'oxydation avancées (POA) présentent toutefois une certaine efficacité pour l'élimination de ces polluants. Pour leur majorité en revanche, ces techniques restent coûteuses et de nombreuses contraintes techniques, présentées dans cette partie, limitent leur implémentation. La photocatalyse solaire basée sur l'utilisation du TiO_2 est un POA qui suscite une attention particulière car elle permettrait de tirer avantage du fort taux d'ensoleillement des pays de l'Afrique subsaharienne.

L'utilisation du catalyseur TiO_2 en photocatalyse solaire présente néanmoins des contraintes technico économiques liées à l'intermittence de la ressource solaire et la séparation post traitement du TiO_2 par le procédé d'ultrafiltration. Associer le TiO_2 au charbon actif (CA) permet d'obtenir un catalyseur hybride (CA-TiO_2) facile à séparer de l'eau traitée et qui grâce à sa capacité d'adsorption du polluant n'est pas totalement dépendant de la ressource solaire. Aussi, le CA est un matériau peu coûteux pouvant être élaboré à partir des résidus de biomasses, disponibles en Afrique subsaharienne. Si il existe plusieurs voies d'élaboration des matériaux CA-TiO_2 déjà abordées dans la littérature, la plupart présentent des inconvénients majeurs, notamment sur les plans économique, environnemental et de la simplicité. Le développement de techniques de préparation simples et surtout peu coûteuses représente aujourd'hui un enjeu majeur pour la vulgarisation de l'utilisation de ces matériaux innovants dans la dépollution de l'eau.

Ainsi, le premier objectif de cette étude est d'élaborer par des voies simples, des matériaux composites CA-TiO_2 , destinés à la photocatalyse solaire, pour l'élimination des polluants organiques biorécalcitrants dans les eaux polluées. Afin de rester cohérent avec le contexte général représenté par les problèmes de pollution de l'eau en Afrique Sub-Saharienne, le préalable est de travailler à la synthèse de CA à partir de biomasses disponibles dans cette sous-région. Différentes voies de synthèse des matériaux CA-TiO_2 , pour certaines

adaptées des travaux de littérature, seront ensuite mises en œuvre avec pour objectif de comparer les propriétés physicochimiques des familles de catalyseur qui en découlent. Ce sont en effet ces propriétés qui déterminent leur aptitude à développer la double fonctionnalité adsorption/photodégradation recherchée au regard des polluants à traiter.

Le second objectif de l'étude est d'évaluer les performances des matériaux composites précédemment élaborés, vis-à-vis des molécules modèles représentatives des polluants biorécalcitrants. Il est pour cela nécessaire de déterminer par des moyens expérimentaux dédiés : (i) leurs propriétés de sorption ; (ii) les vitesses de dégradation des polluants sous rayonnement UV liées à la présence de TiO_2 ; (iii) leur faculté de régénération via le processus photocatalytique ; avec comme ligne directrice d'associer ces diverses performances aux propriétés physico-chimiques précédemment établies. Maîtriser suffisamment un matériau pour une utilisation dans des conditions de fonctionnement diverses (expérimentations sous rayonnement solaire réel, taille de l'installation) nécessite de mettre en place et disposer d'un modèle suffisamment représentatif des phénomènes mis en jeu dans le fonctionnement du matériau. Proposer un modèle à partir des expérimentations du laboratoire effectuées à petite échelle s'intègre au deuxième objectif de cette étude, afin de pouvoir à terme procéder à des opérations de dimensionnement de photoréacteurs basés sur l'utilisation des matériaux CA/ TiO_2 .

Les objectifs spécifiques de l'étude découlant des deux objectifs susmentionnés peuvent se résumer de la manière suivante:

- (a) élaborer des CA à partir des résidus de biomasses disponibles de la sous-région de l'Afrique subsaharienne ;
- (b) étudier l'influence des voies d'imprégnations du TiO_2 sur les propriétés physico-chimiques des matériaux CA- TiO_2 ;
- (c) établir une relation entre les propriétés physico-chimiques des matériaux CA- TiO_2 et leur capacité à dépolluer une eau contaminée par le phénol utilisé comme polluant cible, en présence de la lumière UV ;
- (d) décrire les cinétiques d'élimination du phénol par un modèle numérique basé sur des hypothèses adaptées aux matériaux de type CA- TiO_2 .

Partie B. Synthèse et caractérisation physico-chimique des catalyseurs CA-TiO₂

B.1 Introduction

Le cadre général de ce travail est d'explorer différentes pistes d'élaboration de matériaux hybrides CA-TiO₂ capables de capter en milieu aqueux le polluant par adsorption puis de le dégrader sous l'effet de la lumière UV. De par leur simplicité et leur compatibilité au concept de « chimie verte », les trois voies d'élaboration mises en œuvre dans cette étude se démarquent de certaines techniques d'élaboration fréquemment rapportées dans la littérature. Ces voies permettent la valorisation des résidus de biomasses tropicales disponibles (coques de noix de karité CK et bois d'eucalyptus BE), utilisées comme matières premières pour la synthèse des charbons actifs (CA). D'autre part, les trois voies mises en œuvre mettent l'accent sur la simplicité des protocoles de synthèse, ceux trouvés dans la littérature étant en général qualifiés d'onéreux par des articles de synthèse[13,143].

Le préalable à l'obtention des matériaux composites est l'obtention des CA à partir des deux biomasses susmentionnées, par activation et pyrolyse de ces dernières. La méthodologie et les protocoles de synthèse des CA sont exposés, ainsi que l'estimation de leurs capacités d'adsorption via la détermination des indices d'iode, de bleue de méthylène et de phénol. Le lien est ensuite établi entre les propriétés d'adsorption des CA et leurs conditions d'élaboration.

La seconde étape est d'utiliser des méthodes efficaces d'association du CA et du TiO₂ pour l'obtention des matériaux composites. **La première voie** d'association consiste à effectuer un dépôt in situ des NPs-TiO₂ sur du CA imprégné d'un gel TiO₂ obtenu par hydrolyse d'un précurseur organique de Ti dans un excès d'eau. Comparée à d'autres méthodes sol-gel, cette technique d'élaboration du gel présente l'avantage de ne pas utiliser des « facilitateurs chimiques » comme les solvants organiques ou les tensioactifs qui rendent le processus onéreux et moins « propre » vis-à-vis de l'environnement. **La seconde voie** de synthèse est basée sur l'imprégnation et l'infiltration de CA avec un sol commercial contenant des NPs-TiO₂ préformées en suspension dans une solution aqueuse. **La troisième voie** consiste à imprégner directement la biomasse avec les NPs-TiO₂ contenues dans le sol commercial. La formation du CA pendant le processus de pyrolyse se déroule alors en

présence du TiO_2 préalablement incorporé dans la biomasse. Cette dernière voie est originale car aucune étude relative à cette méthode d'élaboration n'a été trouvée dans la littérature.

Les propriétés recherchées sur les matériaux composites élaborés sont essentiellement liées à leurs caractéristiques de texture et structure, conférées de façon spécifique par chacune des voies d'élaboration. Un panel de moyens de caractérisation tant pour les CA non imprégnés que pour les matériaux composites est décliné, avec comme objectif d'avoir une connaissance précise de la microstructure et de la texture de ces matériaux, appelés à interagir avec les polluants en milieu aqueux. L'un des objectifs finaux est de faire le lien entre ces données de caractérisation issues des différentes méthodes d'élaboration des matériaux (CA et matériaux composites), et les propriétés d'adsorption et de photodégradation recherchées chez ces derniers.

Dans un premier temps, cette partie présente l'ensemble des moyens matériels et méthodologiques mises en œuvre pour synthétiser et caractériser les CA, puis les matériaux CA- TiO_2 . Dans un deuxième temps, la présentation des résultats d'adsorption obtenus des CA, ainsi que l'ensemble des données de caractérisation permet de faire une étude comparative des familles de matériaux composites issus des différentes voies d'élaboration.

B.2 Synthèse des charbons actifs

Les biomasses utilisées comme matières premières ainsi que le matériel chimique sont présentés dans un premier temps, suivi de la description du protocole expérimental de synthèse.

B.2.1 Matériel biologique : les biomasses

B.2.1.1 Les coques de noix de karité

De son nom scientifique *Vitellaria Paradoxa*, la plante de karité (Figure B-1) est un arbre robuste de 10 à 15 m de long dont le cycle de croissance peut atteindre jusqu'à 300 ans. L'arbre de karité est bien connu à travers le monde pour le beurre issu de l'amende de son fruit, très utilisé dans les industries agroalimentaires et cosmétiques. L'Afrique produit chaque année près de 700.000 tonnes de noix de karité. Le Nigéria, le Mali, le Burkina Faso et le Ghana sont les plus grands pays producteurs. En 2008 au Burkina Faso, la production annuelle de noix de karité est estimée à 70.000 tonnes [164].



Figure B-1 . (a) arbre et (b) coques de karité

En considérant les rendements de transformation, il est estimé à environ 40.000 tonnes la quantité de coques produite. Bien qu'une partie de ce sous-produit soit utilisée pour la combustion au niveau artisanal, des quantités importantes et disponibles de coques de noix de Karité, de par leur nature lignocellulosique, peuvent servir de matière première pour la production de CA. Dans la littérature, peu d'auteurs les ont utilisées à cet effet [165].

Dans la présente étude, les coques de karité (CK) ont été fournies par une PME dénommée « *Olvéa* », spécialisée dans la production du beurre de karité et située dans la localité de Bobo Dioulasso au Burkina Faso. Les CK ont été au préalable lavées à grande eau

du robinet pour éliminer les restes de pulpe et toute autre forme d'impuretés rattachées. Après séchage pendant 12h dans une étuve ventilée, la biomasse a été broyée avec un broyeur de marque Retsch (SM100) et la fraction granulométrique comprise entre 0,4 et 2 mm a été utilisée pour la synthèse des CA.

B.2.1.2 Le bois d'eucalyptus

De par leur forte teneur en composés lignocellulosiques, les bois sont de bons précurseurs de charbon et sont de ce fait, adaptés pour la production des CA. Toutefois, le choix d'un type de bois donné doit dépendre de sa disponibilité et d'une façon générale de sa « durabilité ». En effet, l'utilisation des grands arbres à l'instar des espèces *Eucalyptus* doit se faire de manière à limiter au maximum l'impact sur l'environnement, notamment la réduction du couvert végétal dont les conséquences environnementales sont bien connues (avancée du désert, réchauffement climatique). L'*Eucalyptus* est une essence végétale très utilisée dans l'industrie du papier et sa disponibilité est assurée par une bonne maîtrise de sa domestication (Figure B-2) qui permet de nos jours d'atteindre des cycles de croissance relativement courts. Aussi, les travaux de Tancredi *et al.*[103] montrent que la valorisation des résidus issus de l'exploitation agroindustrielle de cette ressource (écorces et sciures) représente un défi important pour l'économie des pays émergents.

La production des espèces *Eucalyptus* est très importante en Afrique subsaharienne et la filière peut d'avantage se développer à travers la valorisation des sous-produits pour la synthèse des CA [96,166]. Dans la présente étude, le bois d'eucalyptus (BE) utilisé provient du parc forestier de BangrWeogo à Ouagadougou au Burkina Faso. Après réception, le bois a été broyé comme tel et la fraction granulométrique comprise entre 0,4 et 2 mm a été utilisée pour la synthèse des CA.



Figure B-2. (a) Plantation domestiquée d'eucalyptus (b) biomasse broyée et tamisée

B.2.2 Méthodes de caractérisation des biomasses utilisées pour la synthèse des charbons actifs

Bien qu'elles soient pour la plupart de nature lignocellulosique, les biomasses utilisées pour la synthèse des CA contiennent des constituants majeurs (lignine, cellulose et hémicellulose) dont les proportions varient d'une biomasse à une autre. La teneur et la nature des éléments mineurs comme les inorganiques peuvent également varier de façon significative et sont de nature à influencer le comportement thermique des biomasses [94,167,168]. Dans cette étude, la composition macromoléculaire des biomasses a été déterminée conformément au protocole décrit par Collard *et al.*[169]. La composition élémentaire des échantillons a été déterminée selon la norme XP CEN/TS 15104, à l'aide de l'appareil *VarioMACROcube* de marque *Elementar*. Le taux de cendre a été déterminé conformément à la norme NF EN 14775. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour étudier le comportement thermochimique des constituants des deux biomasses. Elle s'est faite à l'aide d'un appareil de marque SETARAM. La section B.5.6 fournit un descriptif du mode de fonctionnement de l'équipement et du principe de l'ATG.

B.2.3 Méthodologie expérimentale de synthèse des charbons actifs

Dans cette étude, la synthèse du CA se fait par voie chimique, c'est-à-dire par pyrolyse de la biomasse préalablement imprégnée d'un agent chimique activant. Comparée à la voie physique, la voie chimique a l'avantage de s'obtenir en une seule étape de traitement thermique. L'acide phosphorique (H_3PO_4) et la potasse (KOH) ont été utilisés pour imprégner les biomasses avant l'opération de pyrolyse. Ces deux agents activant présentent des mécanismes d'action différents sur les biomasses imprégnées (Cf. Section A.4.2.3.2). Après une description du protocole d'imprégnation de la biomasse, cette section présentera le dispositif de pyrolyse ainsi que le plan d'expérience mis sur pied pour faire varier les paramètres expérimentaux.

B.2.3.1 Imprégnation des biomasses par les agents chimiques activant

L'étape d'imprégnation consiste à mettre en contact l'agent chimique activant avec la biomasse en phase aqueuse avant sa transformation en CA au cours du traitement thermique de pyrolyse. L'imprégnation se déroule conformément au mode opératoire suivant, qui s'applique pour chacune des biomasses présentées à la section B.2.1. Une quantité de 80 g de biomasse conditionnée (lavée, séchée et calibrée en taille de particules) est introduite dans un erlenmeyer contenant 800 mL d'une solution aqueuse de l'agent chimique activant, à une

concentration donnée qui varie en fonction des essais (Cf. section B.2.3.3). Les solutions de H_3PO_4 sont obtenues par dilution de la solution commerciale (85% de pureté), fournie par *Sigma Aldrich*. Les solutions de KOH sont obtenues par dissolution de cristaux commerciaux de KOH (85% pureté), fournis par *PROLABO VWR*. Après une période de 24 h sous agitation, le mélange est filtré sous vide à l'aide de papier filtre *Whatman* et la biomasse imprégnée de l'agent activant est séchée à 105 °C à l'étuve pendant 12 h.

L'agitation pendant une période de 24 h permet aux éléments chimiques sous forme ionique en solution (notamment K^+ et PO_4^{2-}) de diffuser et de s'insérer dans la matrice lignocellulosique constituant la biomasse. Pendant la pyrolyse, ces ions sont appelés à interagir avec les constituants de la biomasse pour donner une porosité caractéristique au matériau carboné obtenu.

B.2.3.2 Pyrolyse des biomasses imprégnées d'agents chimiques activant

La biomasse imprégnée de l'agent activant est pyrolysée sous atmosphère inerte pour obtenir le CA. La pyrolyse s'effectue dans un four de marque *Carbolite* (Modèle *MTF 12.38.40*) équipé d'un tube rotatif en mullite (Figure B.3). L'avantage de ce type de four est de pouvoir garantir grâce à son système rotatif une bonne homogénéité de la charge de biomasse traitée, la chaleur transférée par le four étant uniformément distribuée. Un système de collier équipé de joints permet de fermer les extrémités du tube et de contrôler les flux de gaz entrant (N_2) et sortant (gaz de pyrolyse) dans l'enceinte du thermoréacteur. Le système d'instrumentation permet de définir des programmes de variation de la température et de faire varier la vitesse de rotation du tube.

La pyrolyse se déroule ainsi qu'il suit : une quantité d'environ 20 g de biomasse est introduite et chauffé jusqu'à une température donnée, sous un balayage de gaz N_2 (99 % de pureté) à environ 150 mL.min⁻¹. Les valeurs de la température de chauffe sont définies suivant un plan expérimental présenté dans la section B.2.3.3. Après la phase de montée en température et un temps de pallier de 2h (Figure B.3.b), le balayage à N_2 est maintenu pendant la phase de refroidissement jusqu'à une température d'environ 300 °C. C'est après le refroidissement du four (jusqu'à la température ambiante) que le CA obtenu est retiré puis lavé deux fois avec environ 1,5 L d'eau distillée. Le lavage consiste à introduire le CA dans le volume d'eau et à laisser sous agitation pendant 15 min. Le pH de la solution finale de lavage est compris entre 5 et 8 en fonction de l'agent activant utilisé (pH acide pour le H_3PO_4 et basique pour le KOH). Le CA lavé est ensuite séché à 105°C dans une étuve pendant 12h,

puis broyé jusqu'à l'obtention d'une granulométrie inférieure à $212\ \mu\text{m}$. Le CA obtenu est gardé dans des flacons en attendant leur utilisation soit pour les expériences d'adsorption, soit pour la synthèse des catalyseurs CA-TiO₂.

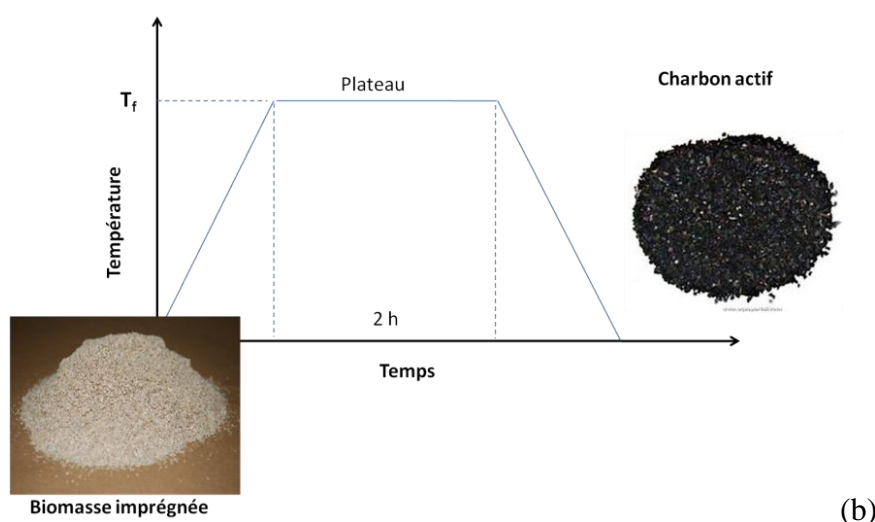
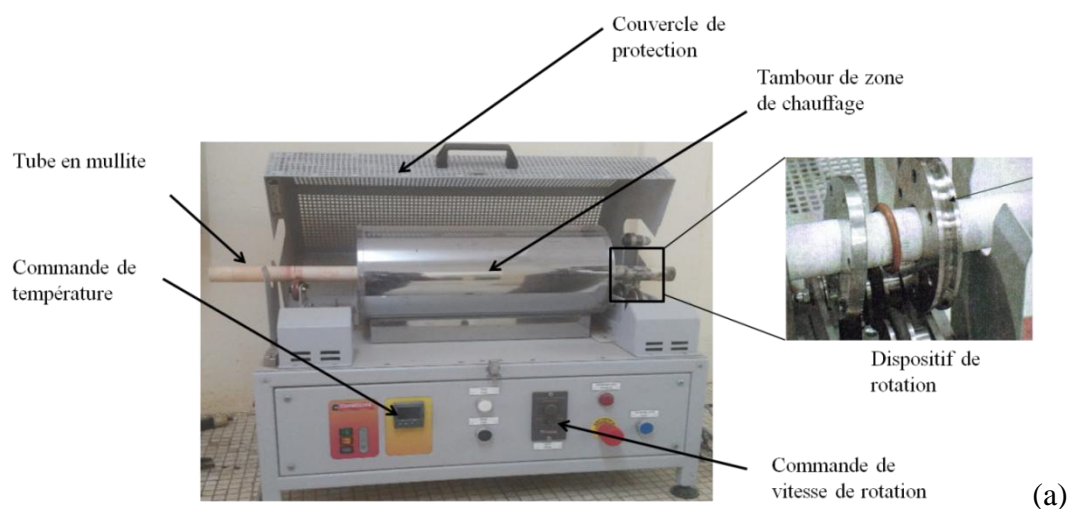


Figure B.3. (a) Photo du four de pyrolyse et (b) profil de température de pyrolyse

B.2.3.3 Variation des paramètres expérimentaux pour la synthèse des charbons actifs : le plan d'expérience

Les propriétés du CA peuvent varier de façon significative en fonctions des conditions opératoires d'imprégnation et de pyrolyse [15,170]. Plusieurs essais de pyrolyse ont alors été effectués en faisant varier les paramètres opératoires conformément à un plan d'expérience présenté dans cette section.

Les plans d'expériences s'appuient sur la méthodologie de recherche expérimentale (MRE), un outil permettant de décrire, prévoir et maîtriser un phénomène étudié [171]. La

MRE permet de définir des stratégies optimales d'expérimentation en vue (i) d'explorer un domaine expérimental donné (plage de variation d'un paramètre quantitatif) ; (ii) d'élaborer des modèles descriptifs ou prévisionnels des phénomènes étudiés ; (iii) d'effectuer des optimisations pour la recherche des solutions optimales.

D'après le premier point, la MRE permet de réaliser des expériences de façon ordonnée, de manière à ressortir les effets des paramètres expérimentaux sur les réponses étudiées [172]. Les paramètres expérimentaux sont donc considérés comme des facteurs dont les valeurs prises influencent le phénomène. Les facteurs peuvent être d'ordre qualitatif ou quantitatif. Pour les facteurs qualitatifs, la modalité peut être mesurée alors que pour les facteurs quantitatifs, les modalités sont non mesurables.

Pour les expériences d'élaboration des CA réalisées dans cette étude, plusieurs facteurs expérimentaux (qualitatifs et quantitatifs) sont susceptibles d'influencer une propriété donnée (réponse) du CA élaboré. Toutefois, certains paramètres expérimentaux ressortent assez souvent des travaux publiés dans la littérature, sur la synthèse des CA [98,100,166,173]. La concentration en agent activant, la température de pyrolyse et la vitesse de chauffe sont les paramètres quantitatifs régulièrement cités comme paramètres déterminants pour les propriétés des CA. En ce qui concerne les paramètres qualitatifs, le type d'agent activant utilisé (acide ou basique) et la nature de la biomasse peuvent être déterminants [100].

Afin d'étudier l'influence de chacun de ces paramètres expérimentaux sur les propriétés des CA, un plan d'expérimentation est établi. Les expériences sont organisées sur quatre plans factoriels correspondant chacun à une modalité des facteurs qualitatifs. A savoir deux modalités du facteur « nature de la biomasse » (bois d'eucalyptus et coques de karité), et deux modalités du facteur « type d'agent activant » (acide pour H_3PO_4 et base pour KOH). Ainsi, les quatre plans factoriels correspondent aux cas suivants :

- Bois d'eucalyptus (BE) imprégné par l'acide (H_3PO_4),
- Bois d'eucalyptus (BE) imprégné par la base (KOH),
- Coques de karité (CK) imprégnée par l'acide (H_3PO_4),
- Coques de karité (CK) imprégnée par la base (KOH).

Dans chacun des plans factoriels, les trois paramètres quantitatifs susmentionnés à savoir la concentration en agent activant, température de pyrolyse et vitesse de chauffe sont des variables, codées respectivement X_1 , X_2 , X_3 (Tableau B-1). Ces variables correspondent à des facteurs expérimentaux (U_i) qui prennent des valeurs spécifiques dans le domaine

expérimental suivant un pas de variation ΔU_i . Les valeurs au centre du domaine expérimental sont notées $U_{i,0}$ (Tableau B-1).

Tableau B-1. Paramètres du plan d'expérience de variation des paramètres quantitatifs utilisés pour la synthèse des CA.

Variables codées (X_i)	Facteurs (U_i)	Domaine expérimental		$U_{i,0}$	ΔU_i
		Valeur min (-1)	Valeur max (+1)		
X_1	U_1 : Concentration agent activant (mol/L)	1.0	3.0	2.0	1.0
X_2	U_2 : Température de chauffe (°C)	400	800	600	200
X_3	U_3 : Vitesse de chauffage (°C/min)	2	10	6.0	4.0

Cette approche expérimentale permet d'avoir une vue d'ensemble de l'influence des facteurs, indépendamment de leur nature qualitative ou quantitative. Elle donne également les possibilités d'effectuer des traitements statistiques des données en tenant compte de la nature de ces facteurs, le traitement simultané des facteurs quantitatifs et qualitatifs n'étant pas toujours facile à interpréter [171].

L'ensemble des plages couvertes par les différents paramètres quantitatifs constitue le « domaine expérimental » de l'étude. Le choix du domaine « température de chauffe » (entre 400 et 800°C) se justifie par les considérations suivantes. A partir de 400°C, les macromolécules de la biomasse sont déjà entièrement carbonisées et il est considéré que le réseau carboné est déjà bien formé. En revanche, au-delà de 800°C, l'élévation de la température en règle générale n'améliore plus la porosité recherchée sur le CA [49,84]. En ce qui concerne la vitesse de chauffe (2 – 10°C/min) et la concentration en agents activant (1 et 3 M), les domaines de variation sont dans le même ordre de grandeur que ceux utilisés dans des travaux de littérature notamment ceux de Gueye *et al.* [98] menés au sein du laboratoire LBEB à 2iE.

Les valeurs maximales et minimales des domaines constituent les deux niveaux de variation de chacun des trois paramètres quantitatifs. Le plan factoriel consiste à associer les modalités d'un facteur avec celles des autres facteurs suivant toutes les combinaisons possibles. C'est l'un des plans les plus simples utilisés en MRE, permettant de mener des

interprétations concernant les effets isolés et les interactions des facteurs expérimentaux sur les réponses étudiées [171]. Pour un plan factoriel à deux niveaux et à trois facteurs, il existe 2^3 combinaisons, soient huit (08) essais réalisés. Pour les quatre plans factoriels correspondant à une modalité des facteurs qualitatifs définis précédemment, 32 essais ont ainsi été réalisés.

Les conditions expérimentales de synthèse des 32 échantillons de CA élaborés pour l'ensemble de ces 04 plans, sont présentées dans le plan général d'expérimentation du Tableau B-2. Les réponses expérimentales (Y_i) sont représentées par les capacités d'adsorption des CA vis à vis de trois molécules spécifiques à savoir l'iode, le bleu de méthylène et le phénol, dont les méthodes de détermination seront décrites dans la section B.2.4.

Les réponses obtenues sont sujettes à des erreurs expérimentales. Raison pour laquelle trois répétitions ont été réalisées sur les expériences au centre du domaine expérimental de chaque plan factoriel, dans le but d'évaluer ces erreurs expérimentales. Ces dernières sont ensuite appliquées à l'ensemble des réponses obtenues, évitant ainsi la répétition systématique de chacun des essais réalisés. Pour chaque plan factoriel, les conditions expérimentales appliquées pour les expériences au centre correspondent aux modalités suivantes des facteurs quantitatifs (Tableau B-1) :

- 600 °C pour la température de pyrolyse ;
- 6°C/min pour la vitesse de chauffe ;
- 2 M pour la concentration en agent activant.

Afin de faciliter l'identification des échantillons de CA élaborés, la nomenclature suivante est adoptée dans la suite du document. Le nom d'un CA se présente sur le format **CA.ij.mnp**, avec :

CA pour « charbon actif »

i : la nature de la biomasse (c pour coque de karité et b pour bois d'eucalyptus)

j : type d'agent activant (k pour KOH, h pour acide phosphorique)

m : concentration agent activant (**1** pour 1M et **3** pour 3M).

n : Température de pyrolyse (**4** pour 400, et **8** pour 800°C)

p : vitesse de pyrolyse (**1** pour 2°C/min et **2** pour 10°C/min)

Tableau B-2. Plan général d'expérimentation pour la synthèse des CA.

Facteurs qualitatifs		Plans	Facteurs qualitatifs			Réponse (capacités d'adsorption)
Nature biomasse	Agent activant		Concentration Agent activant	Température de chauffe	Vitesse de chauffe	
BE	KOH	P ₁	1M	400°C	2°C/min	Y1
					10°C/min	Y2
			800°C		2°C/min	Y3
					10°C/min	Y4
			3M	400°C	2°C/min	..
					10°C/min	..
			800°C		2°C/min	..
					10°C/min	..
	H ₃ PO ₄	P ₂	1M	400°C	2°C/min	..
					10°C/min	..
			800°C		2°C/min	..
					10°C/min	..
			3M	400°C	2°C/min	..
					10°C/min	..
			800°C		2°C/min	..
					10°C/min	..
CK	KOH	P ₃	1M	400°C	2°C/min	..
					10°C/min	..
			800°C		2°C/min	..
					10°C/min	..
			3M	400°C	2°C/min	..
					10°C/min	..
			800°C		2°C/min	..
					10°C/min	..
	H ₃ PO ₄	P ₄	1M	400°C	2°C/min	..
					10°C/min	..
			800°C		2°C/min	..
					10°C/min	..
			3M	400°C	2°C/min	..
					10°C/min	..
			800°C		2°C/min	Yn-1
					10°C/min	Yn

En guise d'exemples : *CA.ck.382* sera le CA obtenu à partir des coques de karité imprégnées d'une solution de KOH 3M et pyrolysées à 800°C avec une vitesse de 10°C/min. *CA.bh.141* sera le CA obtenu à partir du bois d'eucalyptus imprégné d'une solution de H₃PO₄ 1M et pyrolysé à 400°C avec une vitesse de 2°C/min.

L'ensemble des échantillons codés, ainsi que les matrices expérimentales correspondant aux conditions de synthèse sont présentés en annexe B.1 de ce document, ainsi que les différentes réponses obtenues en termes de capacités d'adsorption.

B.2.4 Détermination de la capacité d'adsorption des charbons actifs

La capacité d'adsorption des CA est le paramètre le plus important pour la dépollution de l'eau. Ce paramètre peut jouer un rôle essentiel dans les propriétés recherchées sur les catalyseurs CA-TiO₂ obtenus après incorporation des nanoparticules TiO₂. En effet, le matériau composite doit présenter une bonne capacité à capter le polluant pour le concentrer autour du TiO₂ présent dans le matériau. Dans les analyses de routine, les tests d'adsorption du bleu de méthylène et de l'iode (indice de bleu de méthylène et indice d'iode) sont très utilisés pour caractériser les CA [99]. En plus de ces deux composés, l'adsorption du phénol a également été étudiée car c'est sur cette molécule que seront évaluées les performances photocatalytiques des matériaux CA-TiO₂ élaborées dans la suite du travail. Cette section présente les principes et décrit les étapes des protocoles d'adsorption mis en place pour chacun de ces composés.

B.2.4.1 Détermination de l'indice d'iode des charbons actifs

L'indice d'iode donne des informations sur le degré d'activation du CA et les surfaces d'adsorption disponibles dans les micropores. En règle générale, l'adsorbant avec l'indice d'iode le plus élevé présentera la surface spécifique la plus importante [99]. Les indices d'iode des CA élaborés dans ce travail ont été déterminés par un mode opératoire adapté des méthodes d'analyse des CA du Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC). La méthode est basée sur l'adsorption des molécules d'iode (I₂) dans les pores du CA pendant un temps donné de mise en contact d'une quantité donnée de CA avec une solution d'iode de concentration connue. La différence entre les concentrations d'iode avant et après adsorption permet de calculer l'indice d'iode. Ainsi, 20 mL d'une solution 2N d'I₂ sont introduits dans un erlenmeyer de 50 mL contenant 0,1 g de CA. Après agitation du mélange pendant 5 minutes, la suspension est filtrée à l'aide d'un papier filtre et un volume de 10 mL

de filtrat est titré à l'aide d'une solution 0,1N de thiosulfate de sodium. L'indice d'iode (I_{I_2}) calculé en mg/g de CA, est déterminé par l'Équation B-1.

$$I_{I_2} = [25,4 \times (20 - V_{thio})] / m_{CA} \quad \text{Équation B-1}$$

Avec V_{thio} (L) le volume de la solution de thiosulfate utilisé à l'équilibre ; m_{CA} la masse de CA utilisée.

B.2.4.2 Détermination de l'indice de bleu de méthylène des charbons actifs

Le bleu de méthylène (BM) est considéré comme un polluant modèle qui renseigne sur la présence des mésopores dans les CA [24]. Les indices de BM (I_{BM}) des CA ont été déterminés par une méthode adaptée des travaux de Bestani *et al.*, 2008 [99]. La méthode est basée sur l'adsorption des molécules de bleu de méthylène (BM) dans les pores du CA pendant un temps déterminé de mise en contact d'une quantité donnée de CA avec une solution de BM de concentration connue. La différence entre les concentrations de BM avant et après adsorption permet de calculer l' I_{BM} . Pour ce faire, un volume de 50 mL d'une solution de BM (25 mg/L) est introduit dans un erlenmeyer contenant 50mg de CA. Après 2 h d'agitation, la suspension est filtrée et la concentration résiduelle en BM (C_f) est déterminée par spectroscopie d'absorption moléculaire, à une longueur d'onde de 664 nm et suivant une droite d'étalonnage préalablement obtenue. Le calcul de l' I_{BM} se fait conformément à l'Équation B-2.

$$I_{BM} = V \times (C_o - C_f) / m_{CA} \quad \text{Équation B-2}$$

Avec V (L) le volume de la solution de BM utilisé à l'équilibre ; m_{CA} (g) la masse de CA utilisé, C_o et C_f (mg.L⁻¹) les concentrations calculées initiales et finales de BM.

B.2.4.3 Détermination de l'indice du phénol des charbons actifs

En prélude aux tests de photocatalyse, des solutions de phénol ont été utilisées pour évaluer la capacité d'adsorption des CA élaborés. Le phénol est également considéré comme un polluant modèle, le noyau aromatique de sa structure chimique faisant de lui un composé biorécalcitrant (plus de détails sur le phénol sont donnés à la section C.2.2). Des tests d'adsorption ont été effectués suivant le même protocole utilisé pour la détermination de I_{BM} mais avec des concentrations initiales plus élevées en phénol (100 mg/L). Dans la Partie Cde

ce manuscrit, les expériences d'adsorption du phénol sont également réalisées sur les matériaux CA-TiO₂ et permet d'effectuer une analyse comparative de la capacité d'adsorption avant et après imprégnation du TiO₂ sur le CA.

B.3 Elaboration des matériaux CA-TiO₂

Trois voies de fixation du TiO₂ sur le CA ont été utilisées et permettent d'obtenir trois familles de matériaux CA-TiO₂. Pour la première voie, le TiO₂ est apporté par un alkoxyde à travers une méthode sol gel alors que pour la seconde, le TiO₂ est contenu dans un sol commercial de nanoparticules de TiO₂ (NPs-TiO₂). Une troisième voie de synthèse des matériaux hybrides a consisté à imprégner directement la biomasse CK avec les NPs-TiO₂ contenues dans le sol, suivi d'une carbonisation. Cette section porte sur la description des protocoles de synthèse des différentes familles de matériaux CA-TiO₂ suivant les 03 voies susmentionnées.

Les étapes de protocoles des différentes voies d'imprégnation du CA en vue de l'obtention des matériaux CA-TiO₂ sont résumées sur la Figure B-6.

Avant la description du protocole proprement dit, la présentation du précurseur de TiO₂ est faite dans un premier temps.

B.3.1.1 Caractéristiques du précurseur de TiO₂ : le TIP

L'isopropoxyde de titane, en anglais Titanium isopropoxide (TIP) est un liquide clair, légèrement onctueux aussi appelé tétraisopropylorthotitanate (Figure B-4).

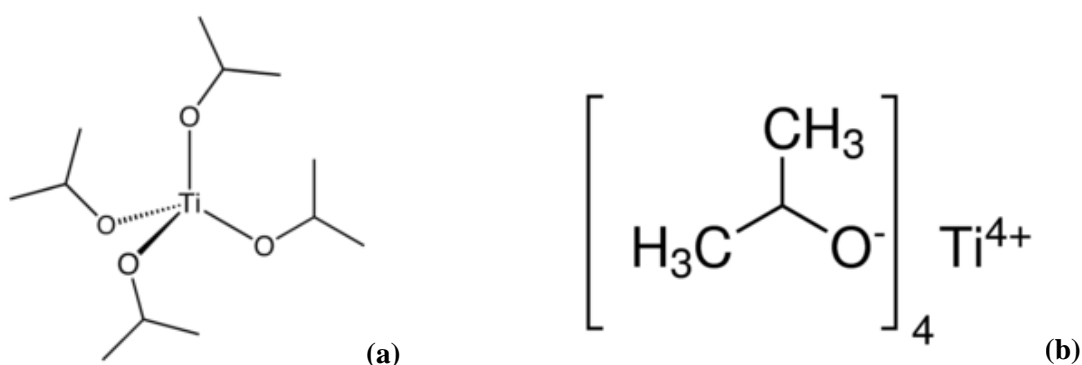


Figure B-4. Représentation de formule chimique (a) développée et (b) semi développée de l'isopropoxyde de titane.

C'est un composé organométallique obtenu industriellement par réaction entre le TiCl₄ et l'isopropanol, et utilisé pour la synthèse par voie sol gel des poudres et des films de TiO₂. En présence de molécules d'eau, ce composé s'hydrolyse pour former du TiO₂. Les chaînes

isopropyl jouent un rôle important au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation, qui déterminent la taille des particules de TiO_2 qui se forment. Ce sont également ces chaînes hydrophobes qui confèrent à la molécule sa forte solubilité dans l'alcool et sa sensibilité moins élevée à l'humidité de l'air, comparés à d'autres alkoxydes[119]. Ces propriétés sont en effet très recherchées dans les applications industrielles. Par ailleurs, le TIP occupe la première place dans la production mondiale des précurseurs organométalliques de titane (<https://chemours.com/>), ce qui fait de lui un produit disponible et accessible.

Le TIP utilisé pour cette étude est fourni par *Sigma Aldrich* avec une pureté de 97%.

B.3.1.2 Protocole de fixation du TiO_2 sur le CA

Un gel de TiO_2 est préparé à partir du TIP et utilisé ensuite pour déposer les NPs- TiO_2 sur le CA. Le gel dérive du murissement d'un sol obtenu par hydrolyse du TIP dans un excès d'eau et en milieu fortement acide. Parmi les voies de préparation de gel trouvées dans la littérature [122], cette approche présente une certaine attractivité de par sa simplicité. En effet, elle se déroule en conditions atmosphériques et l'alkoxyde est utilisé uniquement avec de l'eau, ce dernier jouant le double rôle de réactif et de solvant. La préparation du gel de TiO_2 par cette voie a quelques fois été citée dans des travaux de littérature [64,132,133,174]en particulier les travaux de thèse de Bosc [74]qui ont porté sur la synthèse des membranes photocatalytiques. Le protocole expérimental utilisé est principalement inspiré de celui de ce dernier auteur.

Pour obtenir 46 mL de gel TiO_2 , un volume de 25 mL d'une solution 2 M de HCl est introduit sous vive agitation dans un ballon contenant 21 mL de TIP (97% de pureté), ce qui représente un rapport d'hydrolyse h proche de 20. Le rapport h correspond au ratio molaire entre le nombre de moles d'eau et le nombre de moles de TIP. Le mélange se fait dans un ballon placé dans un bain thermostaté à 30 °C. Le liquide épais obtenu après quelques minutes d'agitation présente une couleur blanchâtre qui s'éclaircit après environ 03 heures de repos (Figure B-5).

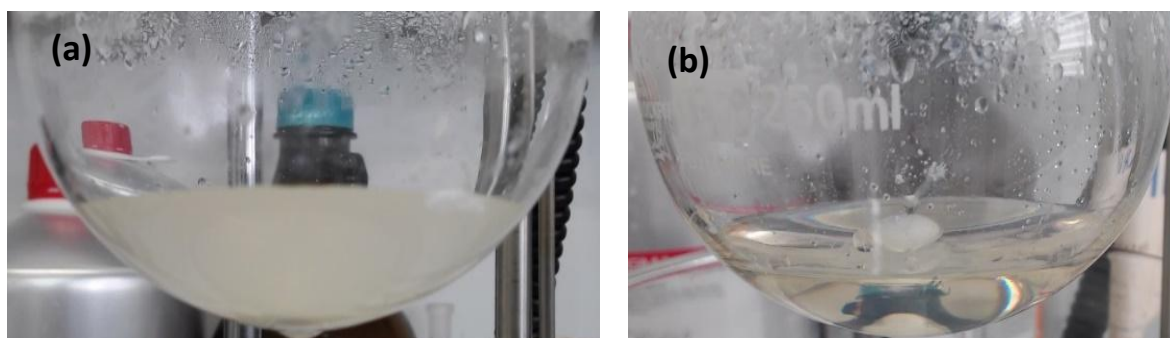


Figure B-5. Photographie d'un sol de TiO_2 (a) avant et (b) après 3h de repos

Après l'obtention du gel, 2 à 6 g de CA (granulométrie $< 212 \mu\text{m}$) sont introduits et une légère agitation est effectuée à la main pendant deux minutes, le temps pour les deux phases de former un mélange homogène de couleur noir. Le liquide épais alors obtenu est déposé sous forme de fines couches dans des boîtes de pétri (pour augmenter la surface d'échange avec l'air) et séché à 24°C pendant 24 h dans une étuvé ventilée. Le solide obtenu présente la même texture que le CA utilisé au départ mais avec une couleur légèrement grisâtre en fonction de la quantité de CA qui a été introduite. L'étape finale de préparation consiste à chauffer le matériau dans un four (*Nabertherm R120/1000/12*) à 250°C sous air pendant deux heures, puis jusqu'à 450°C sous azote pendant deux heures supplémentaires (le chauffage sous azote au-delà de 250°C empêchant une combustion du CA). Cette étape de recuit a pour but de renforcer les liaisons (physique et/ou chimique) pouvant se former entre le support CA et les NPs- TiO_2 . Elle permet aussi la formation et la consolidation des phases cristallines anatase à partir du TiO_2 . Le matériau hybride ainsi obtenu est ensuite tamisé et la fraction granulométrique de taille 141 ± 70 est récupérée et conservée dans des boîtes en plastique pour les futurs tests de dépollution.

Le TiO_2 pur est obtenu avec le même protocole mais sans que le CA ne soit introduit dans le gel, et avec un recuit de 250°C sous air. Dans ce cas spécifique, outre la formation de la phase cristalline anatase, le recuit a pour but de gazéifier les composés organiques résiduels provenant de l'hydrolyse du TIP, notamment certains alcools.

B.3.2 Synthèse des matériaux CA- TiO_2 par imprégnation du CA avec le sol commercial de TiO_2

B.3.2.1 Caractéristiques du précurseur de TiO_2 : le sol commercial de TiO_2

Encore appelé solution colloïdale, le sol est un liquide contenant des particules de tailles nanométriques dispersées dans un milieu continu. Le sol de TiO_2 utilisé est une solution aqueuse contenant des NPs- TiO_2 en suspension dans le milieu liquide. Il est fourni par *Cristal France SAS, Thann-France* avec les caractéristiques présentées dans le Tableau B-3. C'est un produit vendu principalement pour des applications de formulations des produits de revêtements dans le secteur du bâtiment et génie civil. Son utilisation pour la synthèse des matériaux CA- TiO_2 n'est pas encore rapportée dans la littérature. Certains auteurs ont imprégné du CA en utilisant des suspensions de NPs- TiO_2 obtenus à partir des poudres commerciales de P25 [14,18]. Par rapport au TiO_2 P25, le TiO_2 contenu dans le sol

utilisé dégage des surfaces spécifiques plus élevées ($330 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), pouvant être bénéfiques pour les propriétés de photocatalyse. La forte acidité (pH : 1,6) du sol peut également jouer un rôle pendant le processus d'imprégnation.

Tableau B-3. Caractéristique du sol commercial de TiO_2

Paramètres		Paramètres	
pH	$1,6 \pm 0,3$	TiO_2 (% massique)	20 ± 2
Surface spécifique (produit sec)	$330 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	Fer ($\text{mg}.\text{kg}^{-1}$)	35
Taille des NPs (nm)	30 - 60	SO_3 (% massique)	0,4
Taille des cristallites (nm)	5 - 10	P_2O_5 (% massique)	<0,1
Forme cristalline	Anatase (100%)		

B.3.2.2 Protocole de fixation du TiO_2 sur le CA

Des solutions de 10 mL à différentes concentrations massiques en TiO_2 (14,5 ; 9,7 et 1,9 %) sont préparées dans des erlenmeyers de 50 mL, à partir du sol commercial. En fonction du taux de dilution des solutions à l'aide de l'eau déionisée, leur pH varie entre 2 et 4. Des masses de 1 g de CA sont ensuite introduites et les mélanges sont laissés sous agitation pendant environ 1h. La phase solide est ensuite récupérée après filtration sur du papier Whatman (20 - $25\mu\text{m}$ de porosité). Au préalable, la filtration de la suspension de TiO_2 sans CA a montré une quasi absence de rétention avec le même dispositif de filtration, indiquant que seules les NPs- TiO_2 rattachées aux particules du CA étaient retenues par le filtre. Les phases solides obtenues après filtration ont ensuite suivi les mêmes étapes de séchage, de recuit et de tamisage précédemment décrits (section B.3.1.2), pour ensuite être gardées dans des boîtes en plastique en attendant leurs utilisations pour les expériences de dépollution.

Le TiO_2 pur a été également obtenu en suivant le même mode opératoire mais sans l'étape d'ajout du CA et avec un recuit à 250°C sous air.

B.3.3 Imprégnation directe de la biomasse par le sol commercial de TiO_2

Aucune étude publiée n'a pu être trouvée dans la littérature concernant cette voie de synthèse des matériaux CA- TiO_2 . Le TiO_2 contenu dans le sol est directement imprégné sur la biomasse avant que cette dernière ne soit transformée en CA. Cette voie présente l'avantage d'être simple et à une seule étape. La biomasse utilisée est préalablement imprégnée d'une

solution de KOH suivant le protocole décrit dans la section B.2.3.1. Ainsi, 25 g de cette biomasse « activée » sont imprégnés pendant 2h avec une suspension de NPs-TiO₂ (9,7 et 1,9 %massique) obtenue après dilution du sol commercial. La biomasse imprégnée de NPs-TiO₂ est ensuite récupérée par filtration, séchée à 105°C, puis pyrolysée sous argon, les conditions de pyrolyse étant les suivantes : température, 700°C ; vitesse de chauffe, 10°C/min, débit de N₂, 150 cm³/min. L'agent chimique KOH est supposé intervenir pendant le processus de pyrolyse pour générer la porosité dans le matériau. Le solide carboné obtenu après pyrolyse est lavé deux fois avec 1,5 L d'eau distillée, séché à 105°C et conservé dans des boîtes en plastique.

B.4 Nomenclature des matériaux hybrides CA-TiO₂

Afin de faciliter leur identification, les matériaux hybrides CA-TiO₂ ont été codifiés suivant une nomenclature qui renseigne sur leurs conditions d'élaboration. Les matériaux des voies 1, 2 et 3 de la Figure B-6 sont nommés respectivement *CAT.GX*, *CAT.SX* et *CAT.SBX*, où X représente la teneur en TiO₂. Les échantillons de TiO₂ purs issus des voies 1 et 2 sont respectivement nommés *TiO₂/S* et *TiO₂/G*. En étudiant de façon isolée les propriétés du TiO₂ pur, il est possible de mieux comprendre son véritable rôle dans les propriétés recherchées des matériaux hybrides CA-TiO₂, à savoir les fonctionnalités d'adsorption et de photocatalyse.

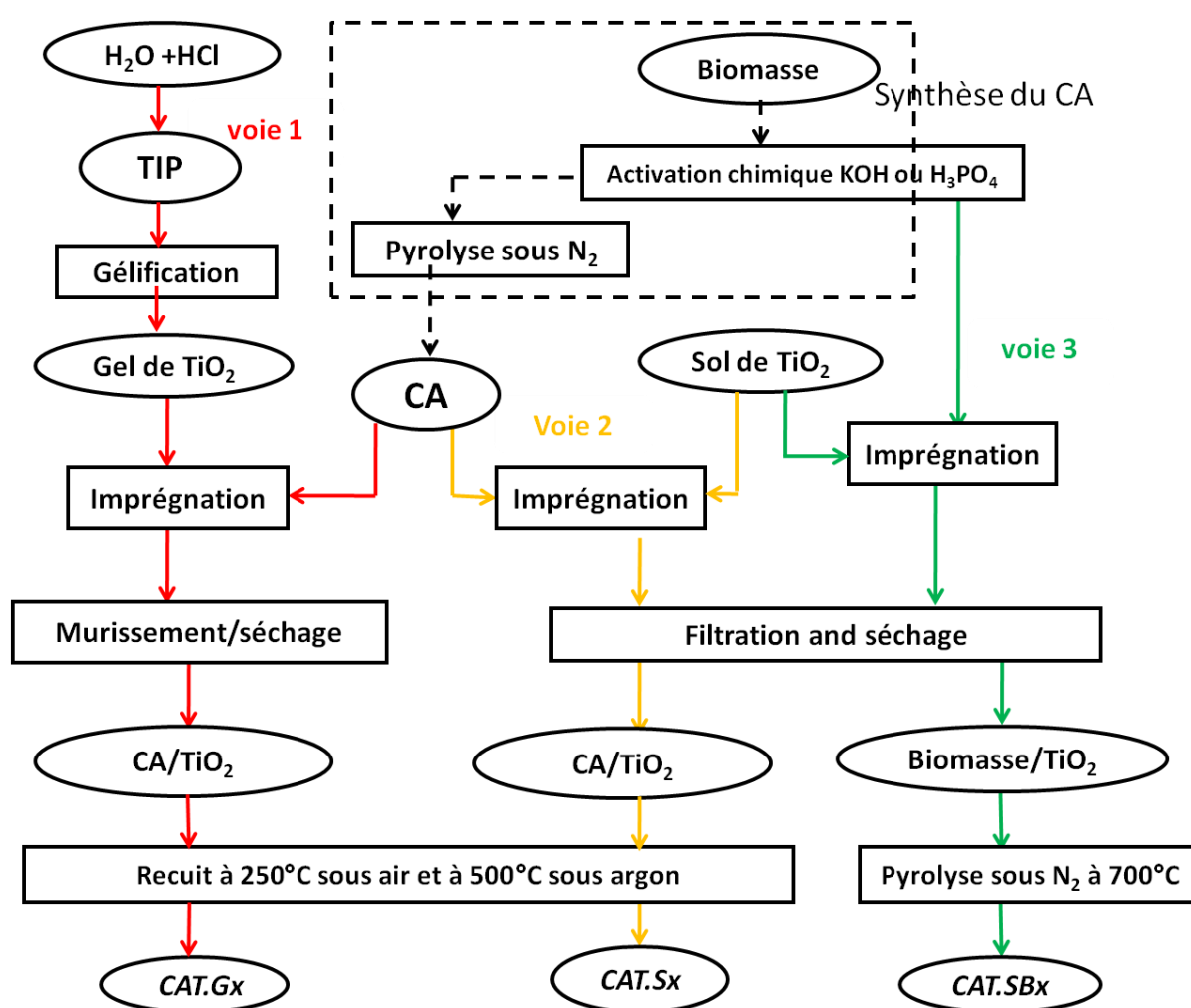


Figure B-6. Diagramme de procédures expérimentales d'élaboration des différentes familles de matériaux CA-TiO₂

B.5 Techniques instrumentales et analytiques de caractérisation du CA et des matériaux hybrides CA-TiO₂

Les propriétés d'adsorption et/ou de photocatalyse dégagées par les CA et les matériaux CA-TiO₂ sont régies par leurs caractéristiques structurales, texturales et chimiques de leur surface. Ces caractéristiques sont essentiellement liées à l'étendue des surfaces spécifiques développées sur ces matériaux, à leur porosité, à leur microstructure et aux fonctions chimiques présentes. C'est ainsi dans le cadre de cette étude, plusieurs techniques instrumentales ont été utilisées pour caractériser les CA et les matériaux CA-TiO₂. Il s'agit des techniques suivantes :

- La microscopie électronique à balayage (MEB) ;
- La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) ;
- La diffraction aux rayons X (DRX) ;
- La spectroscopie à photoélectron X (XPS) ;
- La manométrie d'adsorption de N₂ ;
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) ;
- L'analyse thermogravimétrique (ATG).

Cette section présente le principe de ces techniques, ainsi que le type d'appareillage utilisé. Certaines photographies des équipements sont présentées en annexe B-2.

B.5.1 La microscopie électronique à balayage

Le MEB a été utilisé pour observer la morphologie de la surface des CA. Il a également permis d'évaluer la taille, la forme et la répartition des nanoparticules de TiO₂ (NPs-TiO₂) sur les matériaux CA-TiO₂. Ces paramètres morphologiques sont susceptibles d'influencer les propriétés photocatalytiques de ces matériaux hybrides, celles liées notamment au transfert de charge et de matière [175].

Les analyses MEB des CA ont été réalisées à l'institut européen des membranes (IEM) de Montpellier et celles des matériaux CA-TiO₂ au laboratoire PROMES à Perpignan. Les appareillages utilisés sont des microscopes de marque Hitachi respectivement de modèles S-4500 et S-4800 avec des effets de champ qui permettent un grossissement de 8 et 5.10⁵. Avant l'observation au MEB, les échantillons sont métallisés par un dépôt d'une couche de platine (quelques nanomètres d'épaisseur) pour rendre les matériaux mieux conducteurs.

B.5.2 La spectroscopie X à dispersion d'énergie

La technique a permis de rechercher la présence et la teneur de Ti et d'autres éléments chimiques majeurs (K, Na, P...) présents à la surface des matériaux. En réalisant plusieurs analyses à des localisations différentes du matériau, des informations importantes sont obtenues sur l'hétérogénéité du dépôt des nanoparticules TiO_2 à la surface du matériau hybride[176].

Les analyses EDS ont été réalisées au laboratoire PROMES à l'aide d'un détecteur EDS BRUKER Si (Li) refroidi à l'azote liquide, couplé à l'équipement du MEB.

B.5.3 La diffraction aux rayons X

La mise en évidence du Ti par la technique EDS ne certifie pas la présence du TiO_2 anatase, la forme active recherchée dans les matériaux CA- TiO_2 . Cela est en revanche possible grâce à la technique de la diffraction aux rayons X (DRX), technique qui permet de caractériser les matériaux cristallins. Le profil du diffractogramme donne des informations sur les structures et l'orientation des phases cristallines présentes dans le matériau. L'anatase et la rutile sont les principales phases recherchées pour des applications photocatalytiques du TiO_2 [40,122]. Les pics de leurs diffractogrammes sont représentés sur la Figure B-7.

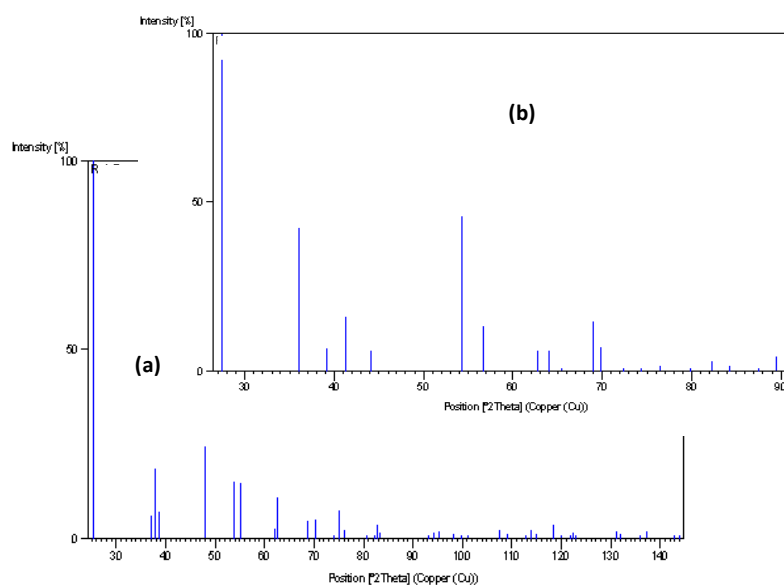


Figure B-7. Positions des pics de diffractogrammes caractéristiques de (a) l'anatase et du (b) rutile

La DRX a permis d'évaluer la taille moyenne des cristallites de TiO_2 , supposés sphériques en utilisant la formule de Scherrer (Équation B-3). Elle prend en compte la largeur

à mi-hauteur (Figure B-8) d'un pic donné (en général le plus intense), la longueur d'onde du rayonnement X et l'angle de Bragg θ correspondant à la raie étudiée.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Équation B-3}$$

d = diamètre moyen (nm), k = constante de Scherrer (0,89), λ = longueur d'onde de la radiation X= 0,15405 nm, β = largeur à mi-hauteur du pic (radian), θ = l'angle de Bragg de la raie considérée (radian).

La détermination de la taille des cristallites est importante car c'est un paramètre directement lié à l'activité photocatalytique du TiO₂ [177][17].

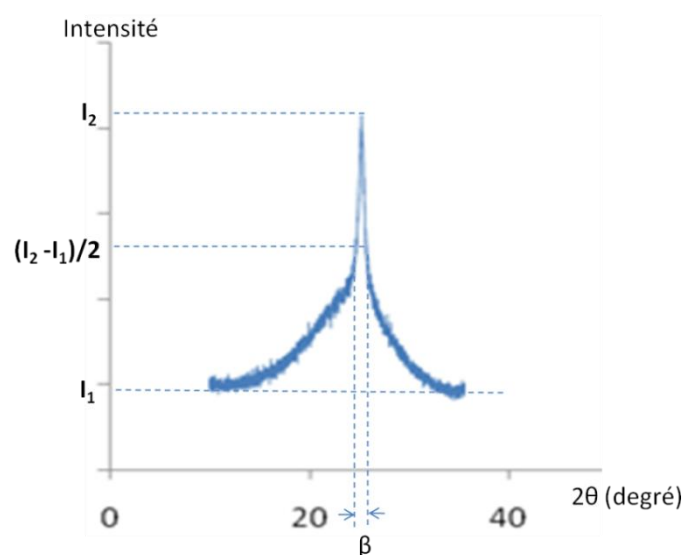


Figure B-8. Principe de détermination de la largeur à mi-hauteur (β) utilisé dans la formule de Scherrer

Dans cette étude, les analyses DRX ont été réalisées grâce à un diffractomètre de marque *Panalytical X'Pert Pro MPD*, au site d'Odeillo du laboratoire PROMES.

B.5.4 La spectroscopie à photoélectrons X

Sur les matériaux CA-TiO₂, la XPS a permis d'identifier les phases TiO₂ et d'avoir des informations sur le type d'interaction (physique ou chimique) qui existe entre les atomes de carbone du CA et les nanoparticules de TiO₂[178]. Les analyses XPS ont été réalisées à l'institut Charles Gerhardt de Montpellier à l'aide d'un spectromètre de modèle *Escalab250*. L'échantillon est déposé sur un scotch de graphite et la source d'excitation est la raie monochromatique Al K α (1486.6 eV). L'analyse est faite sur une surface de 400 μm^2 et une profondeur d'environ 10 nm à la surface de l'échantillon.

B.5.5 La technique d'adsorption désorption à l'azote

La technique d'adsorption désorption a permis d'obtenir les isothermes d'adsorption de N₂ et de déterminer les surfaces spécifiques, le volume et la distribution de la taille des pores sur les matériaux élaborés (CA et matériaux CA-TiO₂).

Les analyses ont été réalisées à -196 °C, le point d'ébullition de N₂. Au préalable, le dégazage de l'échantillon s'est fait sous vide à 300°C pendant 24 h, pour débarrasser la surface des échantillons de leurs impuretés. Les surfaces spécifiques des CA ont été calculées par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) appliquée aux pressions relatives correspondantes à l'adsorption de la monocouche d'azote. Pour la plupart des matériaux élaborés, ces pressions ont été comprises entre 0.01 et 0.2. La distribution de la taille des mésopores a été déterminée par la méthode BJH Barrett-Joyner-Halenda (BJH) appliquée à la courbe de désorption.

Les analyses ont été réalisées à l'IEM de Montpellier, sur un équipement de marque *Micromeritics ASAP 2020 V3.04 H*.

B.5.6 L'analyse thermogravimétrique

L'ATG a été réalisée au laboratoire LBEB de 2iE à Ouagadougou, à l'aide d'un appareil de marque *Setsys Evolution 16 Setaram*. Le schéma illustratif de l'équipement est présenté par la Figure B-9. Il est équipé d'une microbalance électronique (0,4 µg de précision), et d'un four dont la température est en permanence mesurée par un thermocouple. Le système permet de réaliser des vitesses de chauffage entre 0 et 99,99 °C/min et d'atteindre des températures maximales de l'ordre de 1600°C. Un dispositif de pompage permet de faire circuler un gaz vecteur avec un débit compris entre 4 et 200 mL.min⁻¹.

Outre l'analyse du comportement thermochimique des biomasses, l'ATG a permis de déterminer la teneur en TiO₂ des matériaux CA-TiO₂ suivant une méthode tirée des travaux de littérature [138,179]. D'après la méthode, la teneur en TiO₂ est déduite du taux d'inorganiques obtenu après combustion sous air jusqu'à 850 °C, et après soustraction du taux de cendre préalablement déterminé sur le CA non imprégné.

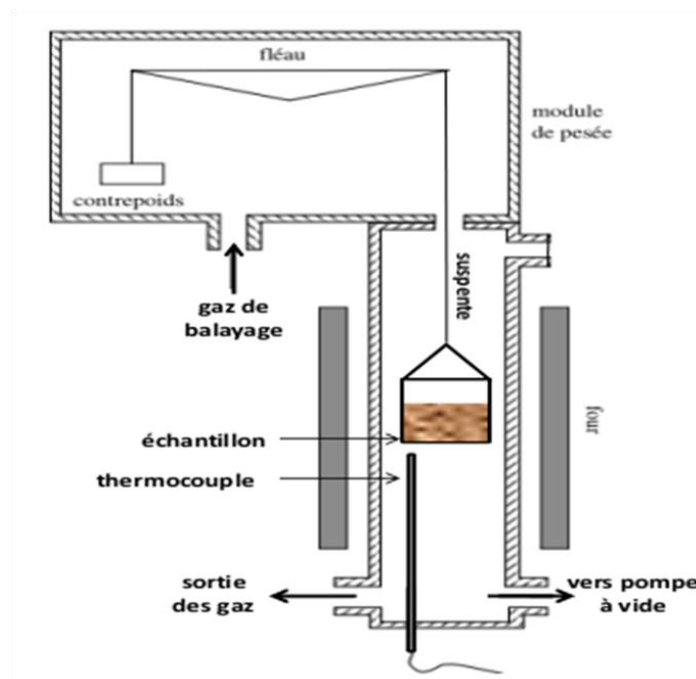


Figure B-9. Schéma du dispositif de l'analyseur thermique gravimétrique

B.5.7 Détermination des groupes fonctionnels acides et basiques à la surface des CA

La méthode de synthèse est susceptible d'influencer de façon significative la composition chimique des surfaces développées sur les CA, laquelle peut jouer un rôle important sur les propriétés d'adsorption[86]. La titration de Boehm [180] avec NaOH et HCl a été utilisée pour estimer la densité des groupements acides et basiques à la surface des CA. C'est une méthode qui est basée sur le dosage de l'excédent d'acidité ou d'alcalinité dans une solution de HCl ou de NaOH ayant réagi avec une quantité connue de CA.

Le point de charge nulle (pH_{pcn}) a été aussi déterminé suivant la méthode décrite par Noh *et al.* [181]. C'est la valeur du pH d'une solution aqueuse dans laquelle les surfaces d'un CA présentent autant de charges positives que négatives. Cinq solutions à 0,1 M de NaCl de pH initiaux (pH_i) variant entre 2 et 10 sont préparées, le pH étant ajusté par ajout du NaOH et/ou du HCl. Des masses de 0,1 g de CA sont ensuite introduites dans 20 mL des différentes solutions et le mélange maintenu sous agitation pendant 24h jusqu'à la stabilisation du pH noté pH_f . Le point de charge nulle (pH_{pcn}) représente l'intersection entre la courbe $pH_f = f(pH_i)$ et la droite $pH_f = pH_i$ (Schéma illustratif présenté en Annexe B-3).

B.6 Influence des paramètres de synthèse sur les propriétés d'adsorption des charbons actifs.

B.6.1 Introduction

Deux biomasses (BE et CK) ont été utilisées pour produire des CA par voie d'activation chimique. 32 échantillons de CA ont été élaborés dans des conditions d'élaboration différentes, la modification des paramètres de synthèse étant susceptible d'influencer les propriétés d'adsorption recherchées sur les CA. Cette sous partie présente les résultats de tests d'adsorption recueillis sur la « population » de CA élaborés, notamment en termes d'indices d'iode, de bleu de méthylène et de phénol. Le logiciel *Statgraphics centurion* est utilisé pour effectuer le traitement statistique des données brutes afin de ressortir les tendances générales de variabilité des réponses et d'étudier les effets des paramètres qualitatifs et quantitatifs sur les propriétés d'adsorption des CA.

Parmi les paramètres quantitatifs, la nature de la biomasse est déterminante car c'est elle qui subit les transformations thermochimiques qui conduisent à la formation du CA. Dans un premier temps, la composition des deux biomasses utilisées est présentée. Ensuite, les données sur les indices d'adsorption susmentionnés sont présentées et discutées avec une approche statistique de l'influence des paramètres de synthèse sur la capacité d'adsorption des CA. Le « diagramme à effet » de Pareto permet de présenter l'influence des paramètres quantitatifs : concentration de l'agent activant, température de pyrolyse et vitesse de chauffe. L'analyse des variances (ANOVA) est utilisée pour étudier l'effet des paramètres qualitatifs : nature de la biomasse et type d'agent chimique d'activation. Cette double approche statistique permet de traiter distinctement les deux types de paramètres (qualitatifs et quantitatifs) compte tenu des difficultés à les traiter simultanément ; tout en donnant des possibilités d'établir l'effet de leurs interactions sur la capacité d'adsorption des CA.

B.6.2 Composition chimique des biomasses utilisées pour la synthèse des charbons actifs

Les résultats des caractérisations des deux biomasses utilisées ainsi que les données sur des biomasses tirées des travaux de littérature, sont présentés dans le Tableau B-4. CK et BE présentent des compositions élémentaires relativement proches et caractéristiques des biomasses végétales, notamment les travaux des équipes de recherche Melzer et *al.*, Collard et *al.*, et Noumi et *al.*[87,167,168]. En revanche, une différence existe au niveau des compositions macromoléculaires. CK contient une teneur moins élevée en cellulose (3,13 %

pour CK contre 45,17 % pour BE) qui est compensée par sa forte teneur en lignine et en hémicellulose. Cette différence est typiquement retrouvée dans la littérature entre les biomasses à base de coques et celles à base de bois. En effet, d'autres travaux ayant porté sur plusieurs biomasses, notamment ceux de Gueye *et al.*[98] montrent que les biomasses à base de coques contiennent en général plus de lignines en comparaison aux biomasses à base de bois. Les teneurs en inorganiques contenus dans les cendres (4,8 % pour les CK contre 1,7 % pour les BE) sont comparables à celles trouvées dans la littérature [87,173].

Tableau B-4. Composition macromoléculaire et élémentaire des biomasses

	Macromolécules (%)				Elémentaires (% brut)			Cendres
	Extractible	Hémicellulose	Lignine	Cellulose	C	H	N	
Bois Eucalyptus	2,62	22,4	29,82	45,17	47,41	6,5	0,18	1,7
Coques karité	10,51	45,76	40,59	3,13	49,22	6,1	0,19	4,8

Il est bien connu que certains éléments inorganiques peuvent catalyser des réactions thermochimiques pendant le processus de carbonisation et influencer les propriétés des CA élaborés[169]. Ces propriétés peuvent également être influencées par les compositions macromoléculaires qui diffèrent pour les deux biomasses, notamment les teneurs en cellulose et hémicelluloses. La forte teneur en lignine est en général corrélée à des valeurs importantes de carbone fixe, alors que les holocelluloses (hémicellulose et cellulose) participent plus à la formation des matières volatiles[182]. Par ailleurs, les taux élevés en cendre limitent les réactions de production de gaz (réactions de gazéification)[183]. La forte teneur en extractibles trouvée dans les CK (Tableau B-4) provient probablement de l'amande des noix. Pendant le procédé de décorticage (enlèvement des coques), les amandes très riches en matières grasses (> 50 %) [168] peuvent facilement céder une partie de lipide aux coques, ce qui explique la forte teneur en extractibles des CK comparées au BE. La teneur moins élevée en extractibles de ce dernier (2,62%) est assez caractéristique des bois durs, en général constitué d'huiles aromatiques, de cires et de tanins [183].

Les mesures d'ATG ont permis de tracer les profils de dérivés de variation de masse (dTG) des deux biomasses en fonction de l'élévation de température sous atmosphère inerte(Figure B-10).La courbe ATG de BE est assez caractéristique du bois c'est à dire marquée par un épaulement aux environs de 300 °C (décomposition de l'hémicellulose), suivi d'un pic de dégradation de la cellulose à 345 °C [168]. Le profil ATG des CK présente un pic bien isolé (295 °C environ) de dégradation de l'hémicellulose qui s'explique par la forte

teneur de ce constituant, ayant une structure amorphe(décomposition à des températures plus basses). L'absence de ce pic caractéristique pour la biomasse BE s'explique par sa faible teneur en hémicellulose. Sur la courbe ATG de CK enfin, la décomposition des lipides qu'elle contient (notamment les acides gras) se passe fort probablement au cours de la perte de masse entre 215 et 300 °C. Des comportements thermochimiques similaires ont en effet été obtenus par l'équipe de Melzer *et al.*[168] qui a étudiée des biomasses contenant d'importantes teneurs de matières grasses.

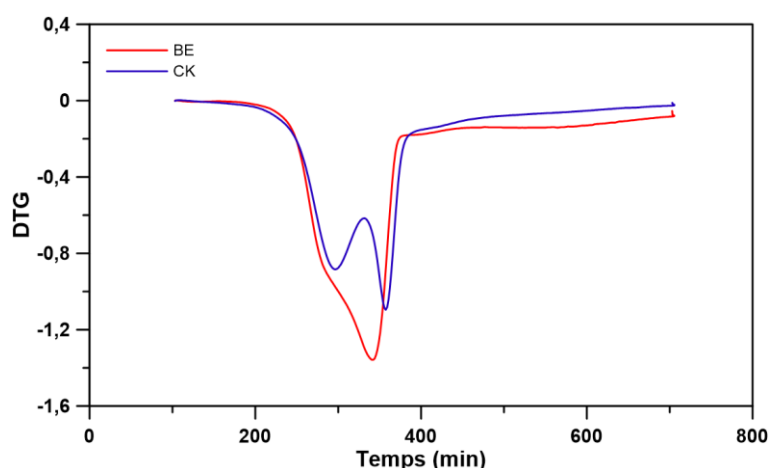


Figure B-10. Courbes dTG d'échantillons de CK et de BE (vitesse de chauffe 5°C/min, débit N₂ : 40mL/min)

Le comportement thermochimique de la biomasse change en présence des agents chimiques d'activation. En guise d'exemple, la Figure B-11 montre que l'imprégnation de la biomasse avec le KOH modifie de façon significative son comportement thermochimique, notamment au niveau des pics de dégradation. En effet, la température à laquelle la transformation de l'échantillon atteint son maximum est plus faible avec la biomasse imprégnée par rapport à la biomasse brute (< 300°C pour le premier cas et > 300°C pour le 2^{ème} cas). Ces résultats sont comparables à ceux de Collard *et al.*[87,89,94] qui ont menés des études approfondies sur l'influence des sels de métaux alcalins (notamment le K⁺) sur les transformations thermochimiques des biomasses et de leurs constituants.

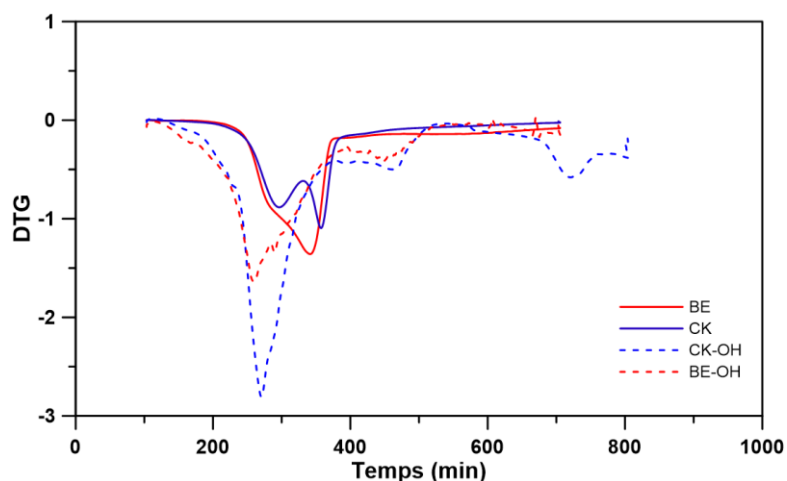


Figure B-11. Courbes dTG d'échantillons de CK et de BE bruts et imprégnés de KOH (vitesse de chauffe 5°C/min, débit N₂ : 40mL/min)

En définitive, il ressort que les différences observées entre les deux biomasses (compositions macromoléculaires et en inorganiques) impliquent des comportements thermochimiques distincts. Sur cette base, il est à envisager que ces biomasses conduisent à des CA avec des propriétés physicochimiques différentes.

B.6.3 Statistiques générales de la variation de la capacité d'adsorption dans la « population » des charbons actifs élaborés.

Une fois les CA préparés, ceux-ci ont été caractérisés sur le plan de leur capacité d'adsorption. Ce paragraphe donne des informations sur la variabilité des réponses (à savoir les indices d'adsorption), enregistrées sur l'ensemble des échantillons de CA élaborés. Les données de la moyenne et de l'écart type (Tableau B-5) renseignent sur le niveau d'hétérogénéité de la « population » des CA. Il ressort que les différents indices varient de façon significative (I_{I_2} entre 425,2 et 944,9 mg/g, I_{BM} entre 2,2 et 24,1 mg/g et I_{Ph} entre 0,47 et 42,01 mg/g).

Tableau B-5. Valeurs des écarts enregistrés sur les indices d'adsorption

Réponses	Moyenne (mg/g)	Variation (%)	Minimum (mg/g)	Maximum (mg/g)	Ecart type	Ecarts type des points au centre
I_{I_2}	698,9	19,3	425,2	944,9	134,8	8,344
I_{BM}	17,2	37,2	2,2	24,1	6,4	0,967
I_{Ph}	16,2	78,8	0,47	42,01	12,8	1,8

Les écarts type des indices d'adsorption, obtenus sur l'ensemble des CA révèlent des taux de variation assez importants des réponses. Ces écarts type sont supérieurs à ceux obtenus sur les expériences répétées aux centres des domaines expérimentaux (dernière colonne du Tableau B-5). Ce qui permet de conclure d'une part que la variation des réponses est peu influencée par les erreurs d'ordre expérimental, bien qu'elles existent. D'autre part, ces résultats montrent que les changements observés sur les réponses relèvent effectivement de la variation des conditions opératoires de synthèse des CA.

Les facteurs expérimentaux influencent donc de façon significative les réponses expérimentales. En d'autres termes, lorsque les conditions de synthèse sont modifiées, les propriétés d'adsorption du CA sont affectées de façon significative. Ces résultats sont en accord avec de nombreuses études publiées. L'équipe de recherche de Gueye *et al.* [98] a notamment montré l'effet significatif de la température et de la concentration de plusieurs agents activant sur les propriétés des CA issus de deux biomasses à savoir le bois de *Jatropha* et les coques d'arachides. Les mêmes paramètres sont relevés par Soleimani *et al.* [173] qui ont élaboré des CA activés avec l' H_3PO_4 .

Il est bien connu de la littérature que les CA avec des I_{I_2} élevés contiennent plus de micropores alors que ceux avec les meilleurs I_{BM} contiennent des pores de tailles plus importantes [24,99]. La représentation graphique de la variation des différents indices d'adsorption dans la « population » des CA est présentée en annexe B-3. Le traitement statistique de ces indices a permis de ressortir une corrélation non négligeable entre I_{I_2} et I_{BM} ($R^2=0.77$). En d'autres termes, il y a une probabilité importante pour qu'un CA avec un I_{I_2} élevé présente également un I_{BM} élevé. Ces résultats montrent qu'un CA qui développe des micropores (adsorption de l' I_2) est également capable de développer des pores de tailles plus importantes (adsorption du BM). Les mécanismes de formation des pores sont donc non spécifiques c'est-à-dire non orientés vers une gamme spécifique de tailles de pores. Des résultats similaires avaient déjà été obtenus par les équipes de Gueye *et al.* [88] et Bestani *et al.* [99]. La corrélation entre I_{BM} et I_{Ph} est encore plus importante (0,99) et suggère que l'adsorption du BM implique également l'adsorption du phénol. Cela peut s'expliquer par la nature aromatique des deux composés qui de par leurs structures respectives, s'adsorbent sur des sites d'adsorption similaires. Ainsi, seules les données de l'indice de bleu de méthylène (I_{BM}) seront traitées dans la suite de cette partie. Les mécanismes d'adsorption seront discutés plus amplement dans la Section C.3.

En définitive, l'analyse globale des CA montrent que leurs propriétés d'adsorption varient de manière significative sous l'influence des paramètres de synthèse. La corrélation non négligeable entre l' I_{I_2} et l' I_{BM} laisse penser que pendant le processus de synthèse, il se développe sur les charbons actifs une gamme de taille de pores assez large favorable à l'adsorption des molécules de différentes tailles.

B.6.4 Influence des paramètres quantitatifs sur les propriétés d'adsorption des charbons actifs.

Dans la section précédente, il est montré que les propriétés d'adsorption (indices d'adsorption) varient de façon significative en fonctions des conditions opératoires, modifiées par la variation des paramètres de synthèse, notamment quantitatifs. Cela dit, il est également important de connaître comment chaque paramètre influence individuellement les indices d'adsorption. Les diagrammes de Pareto ont permis de ressortir l'« effet standardisé » de chaque paramètre quantitatif sur les indices I_{I_2} et I_{BM} (Figures B-12 et B-13). L'« effet standardisé » est une quantification pondérale de l'influence (positive ou négative) de chaque paramètre pris de façon isolée. Cet effet est significatif lorsqu'il est supérieur à 0,5 unités de l'échelle normalisée (axe des abscisses). Chaque diagramme de Pareto présenté est établi sur des données d'adsorption des CA issus de l'un des plans factoriels définis à la section B.2.3.3, c'est-à-dire pour chacune des quatre familles suivantes : *CA.ck*, *CA.ch*, *CA.bk* et *CA.bh* (Cf nomenclature des CA décrite à la section B.2.3.3). Les diagrammes des Figures B-12 et B-13 correspondent respectivement aux données sur l'indice d'iode et l'indice de BM.

Sur la plupart des diagrammes (7 cas sur le total de 8), le facteur « température de pyrolyse » influence favorablement les propriétés d'adsorption des CA, indépendamment du composé adsorbé (I_2 et BM). Plusieurs travaux de littérature relèvent la même tendance sur des CA issus d'autres types de biomasses notamment les bois et des coques de diverses origines [88,166]. Soleimani *et al.* [173] ont travaillé sur diverses coques pour montrer une évolution significative de la capacité d'adsorption du phénol avec une augmentation de la température entre 300 et 500°C. L'équipe de Patnukao *et al.* [96] obtient le même effet positif de la température avec un bois d'eucalyptus dans une plage de température entre 350 et 500°C. En effet, les propriétés d'adsorption augmentent avec la porosité qui se développe progressivement avec les surfaces spécifiques du CA au fur et à mesure que la température augmente. A des températures faibles de l'ordre de 400°C, le réseau carboné présente encore des éléments comme les goudrons et d'autres impuretés qui sont progressivement éliminés au

fil de la montée en température. La porosité du CA se trouve ainsi dégagée pour développer les surfaces spécifiques favorables aux phénomènes d'adsorption.

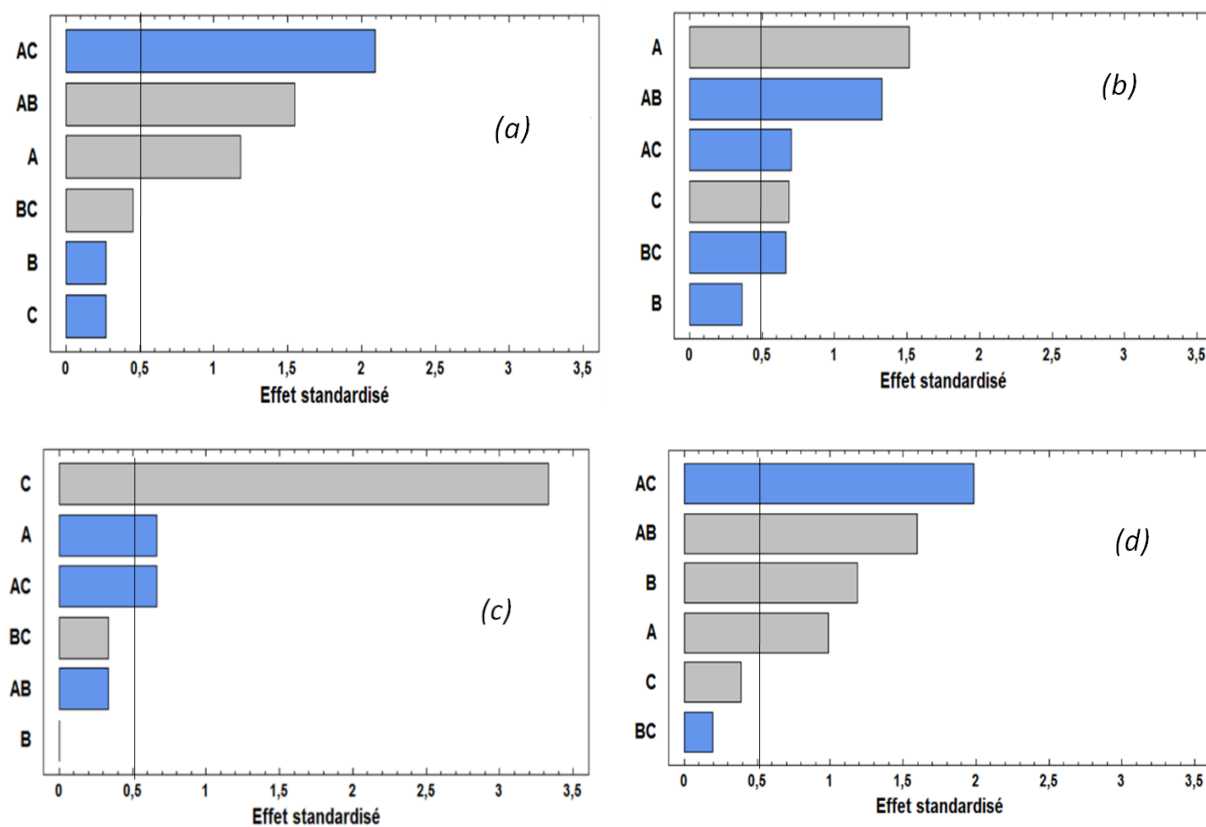


Figure B-12. Influences des facteurs expérimentaux quantitatifs et leurs interactions sur l'indice I_2 des matériaux (a) CA.ck, (b) CA.ch(c) CA.bk et (d) CA.bh, Facteurs d'influence : (A) Température de pyrolyse (B) Vitesse de chauffe (C) Concentration agent activant.
■ Effet négatif, ■ Effet positif

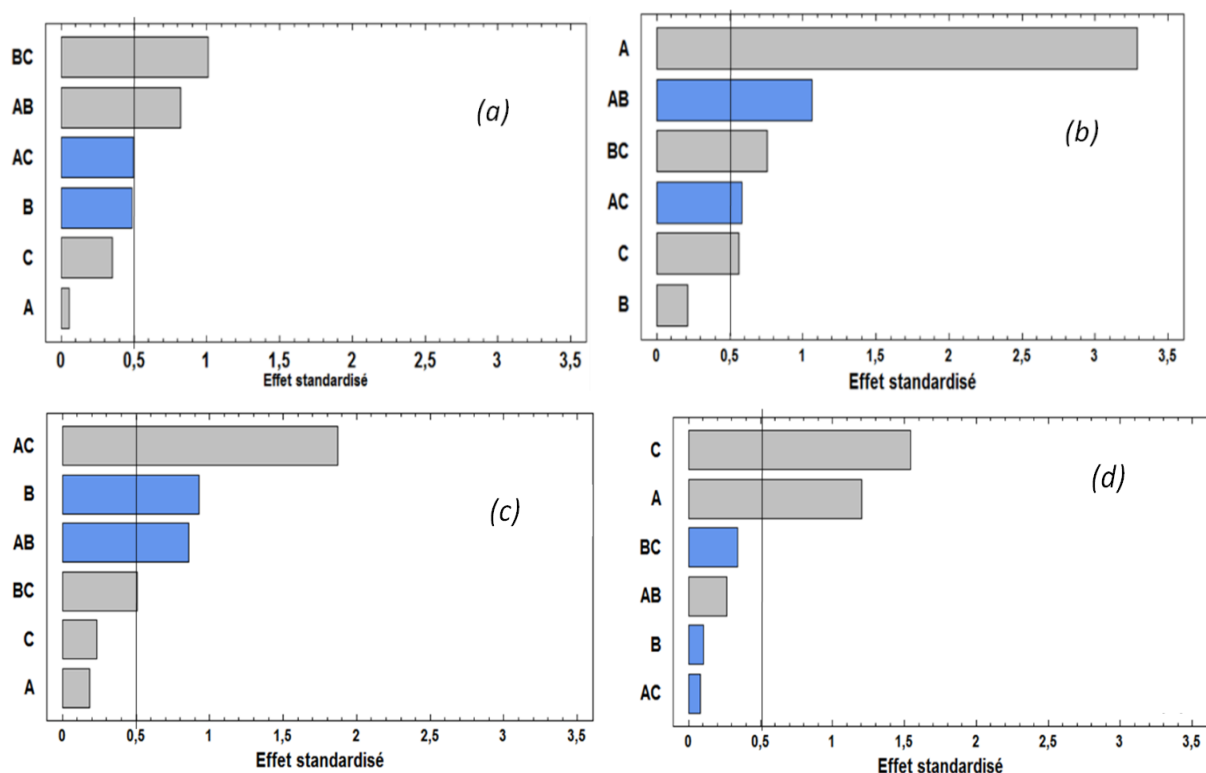


Figure B-13. Influences des facteurs expérimentaux quantitatifs et leurs interactions sur les indices I_{BM} des matériaux (a) *CA.ck*, (b) *CA.ch(c)* *CA.bk* et (d) *CA.bh.* : (A) Température de pyrolyse (B) Vitesse de chauffe (C) Concentration agent activant, ■ Effet négatif, ■ Effet positif

Dans la littérature, les auteurs privilégient en général des températures relativement élevées de l'ordre de 700 à 850°C [47,88,100], pour développer le maximum de porosité pendant le processus de carbonisation des biomasses. Cependant, Gueye et *al.*[15] relèvent que de par leurs natures, certaines biomasses développent une meilleure porosité à des températures plus faibles au-delà desquelles il se passe une contraction du réseau carboné. La contraction provoque alors une réduction de la porosité et une dégradation des propriétés d'adsorption du CA avec l'élévation de la température. Ce phénomène peut expliquer l'effet négatif du paramètre « température » (Figure B-12.c) sur l'indice d'iode des CA obtenus à partir du bois d'eucalyptus (BE) activé au KOH (*CA.bk*). La faible teneur en lignine de la biomasse BE (Tableau B-4) lui permettrait de développer une meilleure porosité à des températures relativement faibles au-delà desquelles toute élévation de température serait néfaste pour la porosité. Les biomasses moins riches en lignine ont en effet tendance à se décomposer à des températures plus faibles [87,89].

En ce qui concerne le paramètre « vitesse de chauffe », son influence est soit très faible, soit négative vis-à-vis de la capacité d'adsorption des CA, à l'exception des données de

l'indice d'iode des CA de la famille *CA.bh* (Figure B-12.d). Ces résultats corroborent également avec les données de littérature qui montrent qu'en général les mécanismes thermochimiques de création de la porosité se déroulent de manière progressive, et nécessitent très souvent des vitesses modérées de montée en température [98,100]. Une montée brusque en température peut en effet limiter certaines étapes des mécanismes thermochimiques, notamment les étapes liées aux phénomènes de transfert de matière et de chaleur. Toutefois, certains travaux de littérature ont montré qu'une montée rapide en température favorise la formation intense des matières volatiles, de manière à créer plus de porosité [170]. Cela pourrait être le cas des CA de la famille *CA.bh*.

En ce qui concerne le paramètre « concentration en agent activant », il présente pour la plupart des cas un effet positif sur la capacité d'adsorption des CA. Après le paramètre « température », il est le paramètre avec l'effet le plus significatif. Ces résultats montrent que dans le domaine expérimental défini pour ce paramètre (1M – 3M), la capacité d'adsorption du CA s'améliore avec l'augmentation de la concentration de l'agent activant. Les mécanismes de création de porosité par les différents agents activant (décrite dans la section A.4.2.3.2) seraient alors favorisés par leur forte présence dans la biomasse.

Il faut toutefois noter des interactions à effets négatifs et parfois significatifs sur les propriétés d'adsorption des CA, notamment entre les paramètres « température de pyrolyse » et « concentration en agent activant » sur l' I_{I_2} (Figure B-12). Contrairement à leurs effets individuels positifs, leurs effets combinés semblent présenter une action négative sur la capacité d'adsorption de l'iode. Ce résultat montre que pour obtenir un CA avec une bonne capacité d'adsorption, il faut éviter d'appliquer simultanément les valeurs élevées pour ces deux paramètres. Cette interaction est moins perceptible sur l' I_{BM} . Même si elle présente un effet significatif positif sur les CA obtenus des BE imprégnées au KOH (Figure B-13.a), son action paraît peu significative sur les autres CA. En ce qui concerne les autres interactions de paramètres, leurs effets sur les différents indices paraissent moins clairs, aucune tendance véritable n'ayant pu se dégager.

B.6.5 Influence des paramètres qualitatifs sur les propriétés d'adsorption des charbons actifs

L'influence des paramètres qualitatifs que sont la nature de la biomasse et le type d'agent activant sur les propriétés d'adsorption des CA (I_{I_2} et I_{BM}) a été étudiée grâce à l'analyse des variances (ANOVA). C'est une analyse qui évalue la probabilité pour qu'une hypothèse définie soit vérifiée. Pour le cas d'espèce, l'hypothèse à vérifier est la

suivante : Les paramètres « biomasse » et « agent activant » n'ont pas d'effet sur les indices I_{I2} et I_{BM} . Pour chaque indice, une ANOVA à deux facteurs a été réalisée sur la « population » des 32 CA et les données statistiques obtenues sont présentées dans les Tableaux B-6 et B-7. Pour chacun des paramètres et leurs interactions, les probabilités pour que l'hypothèse définie ci-dessus soit vérifiée sont données par la dernière colonne des tableaux.

Tableau B-6. Tableau ANOVA de l'indice de BM de la « population » des charbons actifs

Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (Ddl)	Carré moyen	Valeur de Fischer (F)	Probabilité
Nature de Biomasse	5,72016	1	5,72016	0,17	0,6796
Type d'agent activant	356,288	1	356,288	10,85	0,0027
Interactions	8,72145	1	8,72145	0,27	0,6104
Résidu	919,514	29	32,8398	/	/
Total	1290,24	31	/	/	/

En ce qui concerne le bleu de méthylène (Tableau B-6), les probabilités sont évaluées à $\sim 0,68$ pour la biomasse, 0,003 pour l'agent activant et 0,61 pour leur interaction. En considérant un seuil de significativité inférieure à 0,1, il ressort que seul le type d'agent activant a un effet véritable sur la capacité d'adsorption des CA vis-à-vis du BM. L'adsorption du BM étant favorisée par la présence des pores de tailles importantes (supermicropores et mésopores), ces résultats montrent que le type d'agent activant (KOH ou H_3PO_4) influence ce type de porosité. En effet, il est bien connu que le H_3PO_4 favorise plus la création de pore de grandes tailles par rapport au KOH [99,104]. Quant à la nature de la biomasse, les résultats montrent qu'elle influence peu le I_{BM} . Il est donc possible de synthétiser des CA avec une bonne capacité d'adsorption du BM, aussi bien à partir des CK qu'à partir du BE.

Tableau B-7. Tableau ANOVA de l'indice d'iode de la « population » des charbons actifs

Source de variation	Somme des carrés	Degré de liberté (Ddl)	Carré moyen	Valeur de Fischer (F)	Probabilité
Biomasse	56654,3	1	56654,3	3,62	0,0674
Agent activant	21360,9	1	21360,9	1,36	0,2526
Interactions	32241,9	1	32241,9	2,06	0,1623
Résidu	438238	28	15651,4	/	/
Total	548495	31	/	/	/

En ce qui concerne l'indice d'iode (Tableau B-7), les probabilités sont évaluées à ~0,067 pour la biomasse, 0,253 pour le type d'agent activant et 0,162 pour leurs interactions. Contrairement à I_{BM} , l'indice d'iode est influencé de manière significative par la nature de la biomasse et très peu par le type d'agent activant. Des résultats qui montrent que la microporosité, principalement impliquée dans l'adsorption de l'iode, est tributaire de la composition macromoléculaire de la biomasse utilisée. En revanche, la nature de l'agent activant jouerait un rôle moins important sur la formation des micropores car l'indice d'iode est très peu influencé par ce paramètre. Ces résultats montrent que les deux agents activant utilisés sont capables de générer à des niveaux comparables la microporosité nécessaire à l'adsorption de l'iode. Ces résultats sont comparables à ceux trouvés dans la littérature. Molina-Sabio *et al.*[97] ont comparé l'action de plusieurs agents activant sur la porosité des charbons actifs issus de plusieurs biomasses et leurs résultats montrent qu'effectivement, le KOH et l' H_3PO_4 créent de la microporosité, avec cependant une distribution plus large de tailles de pores sur les CA activés avec l' H_3PO_4 . Dans le même ordre d'idée, l'équipe de Kalderis *et al.* [184] obtient un volume mésoporeux plus élevé sur des CA de son du riz activé à l' H_3PO_4 comparés à ceux obtenus par activation au NaOH.

B.6.6 Conclusion partielle et choix des charbons actifs

La sous-partie B.6 avait pour objectif d'étudier les propriétés d'adsorption de 32 CA synthétisés vis-à-vis des molécules d'iode, de bleu de méthylène et de phénol. L'analyse statistique montre que les capacités d'adsorption des CA varient de façon significative lorsque les conditions expérimentales de synthèse sont modifiées suivant un plan expérimental. La « température de chauffe » et la « concentration en agent activant » sont les paramètres quantitatifs présentant une influence significative sur les propriétés d'adsorption. La capacité d'adsorption des CA augmente lorsque la valeur de ces paramètres augmente. En ce qui concerne la vitesse de chauffe, elle a un effet peu significatif mais négatif sur les propriétés d'adsorption des CA. Les paramètres qualitatifs que sont la « nature de la biomasse » et le « type d'agent activant » jouent également sur les propriétés d'adsorption. Toutefois, les résultats obtenus montrent qu'avec les deux biomasses et les deux agents activant, il est possible d'élaborer des CA capables d'adsorber des molécules de tailles différentes, à savoir l' I_2 et le BM.

Rappelons que l'objectif de ce travail est d'élaborer des matériaux de type CA-TiO₂. Après la synthèse du CA, il est imprégné de TiO₂ par différentes voies de mise en forme (Cf.

section B.3) pour l'obtention des matériaux hybrides. Dans la suite de ce document, quatre échantillons de CA ont été sélectionnés parmi les 32 élaborés, en vue d'être étudiés plus profondément. L'objectif est de les caractériser d'un point de vue structural et textural et d'identifier (parmi les quatre présélectionnés) l'échantillon avec les caractéristiques les plus favorables à l'imprégnation du TiO₂.

Une présélection s'est avérée nécessaire car il était assez fastidieux d'effectuer les différentes analyses de caractérisation sur la totalité des 32 CA élaborés. Les quatre présélectionnés ont été retenus parmi les échantillons présentant une forte capacité d'adsorption. Outre ce paramètre, la sélection s'est faite de sorte à avoir des échantillons élaborés dans des conditions différentes de « température de pyrolyse » et de « concentration en agent activant », ces deux paramètres ayant présentés les effets les plus significatifs sur les propriétés d'adsorption. Les conditions de synthèse et les données d'adsorption de ces CA sont présentées dans le Tableau B-8. Ils seront utilisés pour la suite de l'étude.

Tableau B-8. Conditions de synthèse et indice d'iode et de BM des 04 CA présélectionnés

N°	Nature biomasse	Nature agent activant	Température de pyrolyse (°C)	Indice I ₂ (mg/g)	Indice BM (mg/g)
CA.ch.381	Coque	H ₃ PO ₄ (3M)	800	897,64	22,86
CA.bh.182	Bois	H ₃ PO ₄ (1M)	800	944,88	16,32
CA.ck.182	Coque	KOH (1M)	800	897,64	20,22
CA.bk.342	Bois	KOH (3M)	400	669,42	10,46

B.7 Caractéristiques physico-chimique des charbons actifs et des matériaux CA-TiO₂

B.7.1 Introduction

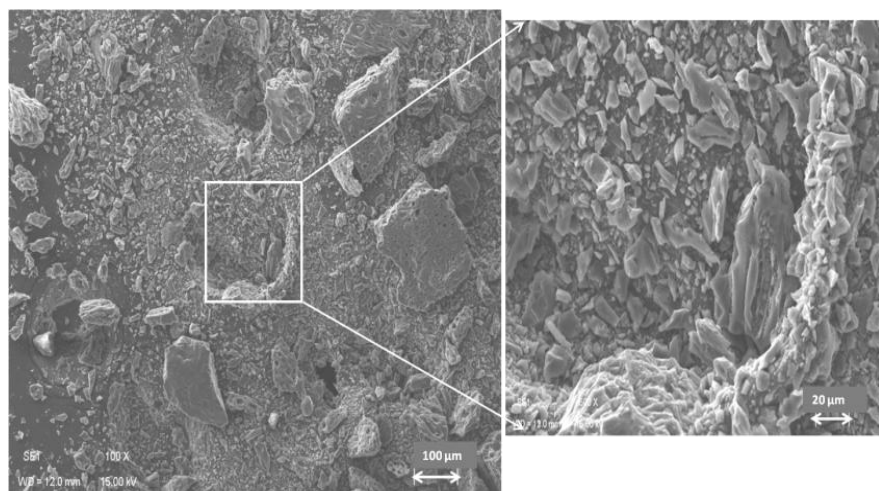
La connaissance des caractéristiques physico-chimiques des CA est importante car elles déterminent les mécanismes de fixation du TiO₂ pour l'obtention du matériau hybride CA-TiO₂. Les propriétés de surface du CA influence également les mécanismes d'adsorption du polluant sur le matériau hybride. Sur le CA, les propriétés physico-chimiques renvoient à la morphologie de surface, aux surfaces spécifiques développées, à la distribution de la taille des pores et aux fonctions chimiques de surface. En plus de ces paramètres, pour les matériaux CA-TiO₂, ces caractéristiques englobent également la structure cristalline du TiO₂ fixé sur le support carboné.

Dans un premier temps, les données sur les CA présélectionnés sont présentées et il en ressort une nouvelle sélection d'un CA unique sur lequel est imprégné du TiO₂ suivant les différentes voies de mise en forme présentées à la section B.3. Il est ensuite présenté les propriétés physico-chimiques des différentes familles de matériaux CA-TiO₂ élaborés.

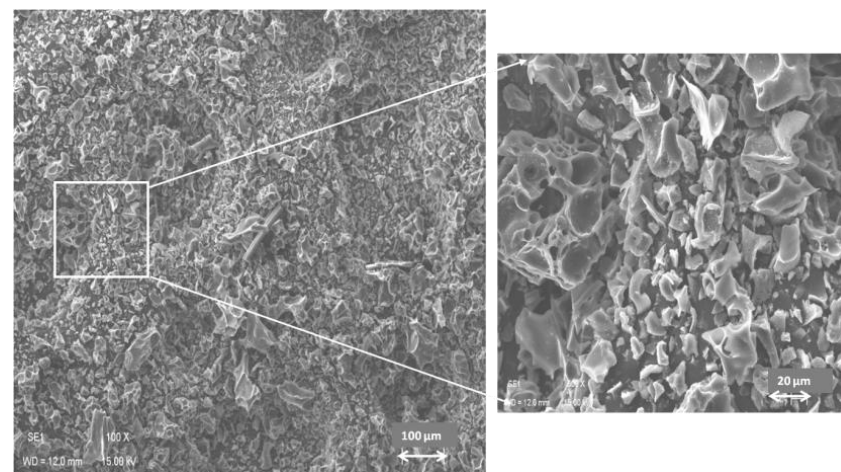
B.7.2 Caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs présélectionnés.

B.7.2.1 Morphologie des surfaces des charbons actifs

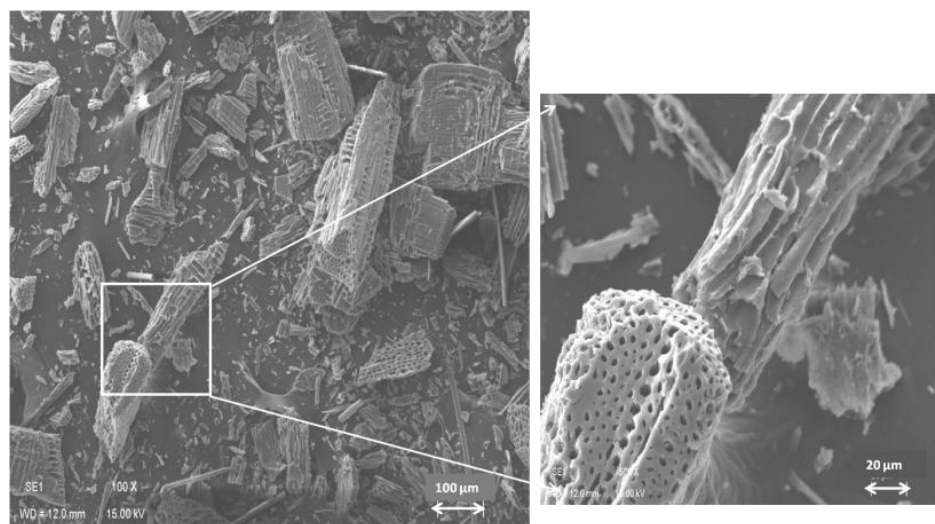
La Figure B-14 présente les clichés MEB obtenus sur les quatre CA présélectionnés. D'un point de vue global, ces matériaux présentent des morphologies de surface assez variées, même pour les CA issus de la même biomasse (Figure B-14.b et d) ou ayant suivis le même type d'activation (Figure B-14.c et d). La différence de texture entre *CA.bh.182* et *CA.bk.342* qui sont issus de la même biomasse peut s'expliquer par le type d'agent activant utilisé pour leur élaboration. Le premier, qui est activé par H₃PO₄, présente un « microrelief » proche de celui de la biomasse lignocellulosique de départ, c'est à dire caractérisé par des structures longiformes superposées représentant les cellules mortes (Figure B-15). Le deuxième en revanche (*CA.bk.342*) qui a été activé par le KOH présente une texture totalement désorganisée par rapport à la biomasse initiale, même avec sa température de pyrolyse plus faible. Les mécanismes d'action de KOH (Cf. section A.4.2.3.2) provoqueraient donc pendant la synthèse du CA une déstructuration plus importante de la structure de la biomasse par rapport à H₃PO₄.



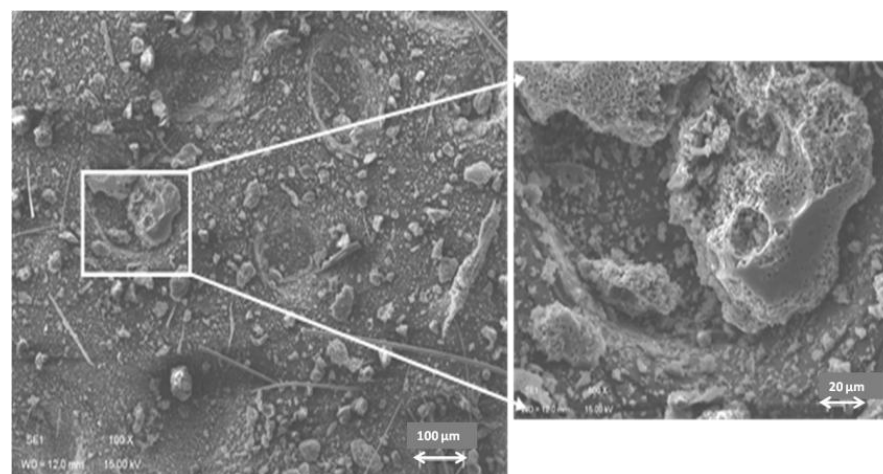
(a)



(c)



(b)



(d)

Figure B-14. Images MEB d'échantillons(a)CA.ch.381 (b)CA.bh.182 (c) CA.ck.182 (d) CA.bk.342

En effet, les ions hydroxyles sont très nucléophiles et favorisent plus facilement les réactions de fragmentation et de solubilisation des macromolécules de la biomasse, provoquant une déstructuration profonde de cette dernière [185].

D'après les travaux de Molina-Sabio et Rodriguez Reinoso[97], les sels alcalins agissent non pas uniquement sur les macromolécules de la biomasse, mais également sur le charbon une fois qu'il est formé. La réorganisation morphologique apportée par le KOH semble avoir généré plus de pores de grandes tailles à la surface (Figure B-14.c), comparé aux CA obtenus avec H_3PO_4 (Figure B-14.a). Ces résultats corroborent ceux obtenus par Carvalho *et al.* [185] qui montrent que la création de larges pores est favorisée par la réduction de K_2O (dérivé du KOH) en présence du carbone. Ce qui aboutit à la formation du monoxyde de carbone gazeux qui s'échappe en laissant sur le matériau des pores de dimensions relativement importantes. Ces différentes réactions peuvent également expliquer les profondes modifications observées sur la morphologie des CA activés au KOH.

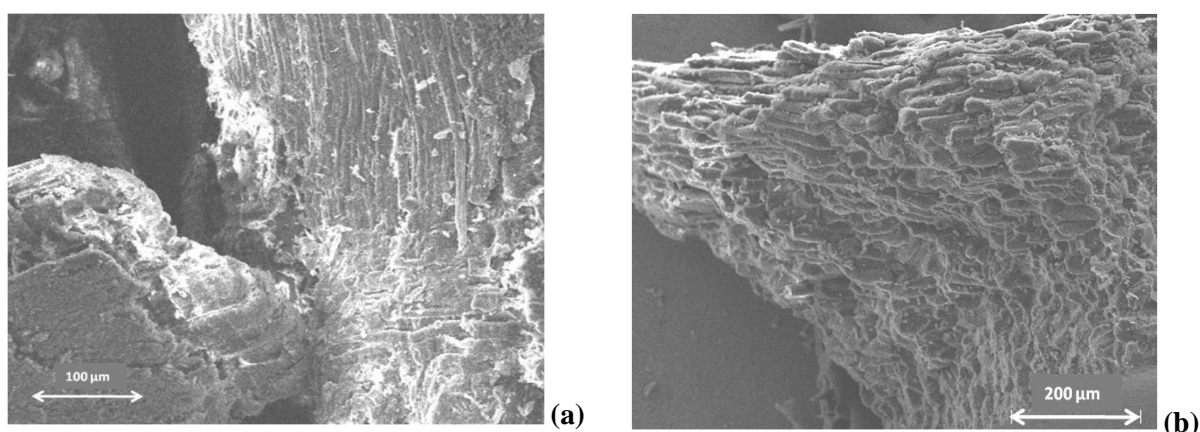


Figure B-15. Images MEB des biomasses (a) BE (b) CK

Sur l'échantillon *CA.ck.182* (Figure B-14.c), les larges pores de l'ordre de plusieurs micromètres se présentent sous forme de « trous ouverts ». Cette configuration « ouverte » et poreuse de la surface (par opposition aux surfaces lisses) peut s'avérer bénéfique, non seulement pour l'encrage des particules de TiO_2 , mais également pour leur irradiation UV optimale. Ces facteurs jouant un rôle essentiels pour les propriétés photocatalytiques des matériaux CA- TiO_2 . En ce qui concerne l'échantillon *CA.bk.342* (Figure B-14.d), il présente une morphologie différente de type mousse, avec des pores de plus petites dimensions. Les transformations morphologiques notées sur ce matériau (par rapport à la biomasse de départ) sous l'effet du KOH paraissent encore plus importantes, même pour sa température de synthèse moins élevée (400°C). Cela peut s'expliquer par la nature de la biomasse utilisée, le

BE, dont la structure est plus fragile comparée à une biomasse à base de coques (CK). En effet, la teneur en lignine plus élevée dans les coques (Tableau B-4) leur confère une certaine dureté comparé aux bois [47,100]. Cela se perçoit donc sur les transformations morphologiques au niveau microscopique, mais également sur la résistance mécanique car les CA obtenus à partir des coques sont plus fermes au toucher. D'après la littérature sur la synthèse des CA, ceux obtenus à partir des coques présentent en général une meilleure tenue mécanique comparés à ceux obtenus à partir des bois [24,100].

B.7.2.2 Texture poreuse des charbons actifs présélectionnés

Les données sur les propriétés texturales recueillies sur les CA présélectionnés sont présentées dans le Tableau B-9. Ce dernier met en évidence une surface spécifique très faible pour l'échantillon *CA.bk.342* ($5,72 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Cette surface traduit la faible présence des micropores (volume non mesurable avec la méthode BET utilisée). En revanche, les trois autres matériaux (*CA.ch.381*, *CA.bh.182*, *CA.cj.182*) présentent des surfaces spécifiques plus importantes, comparables à celles obtenues dans la littérature à partir d'autres biomasses (Tableau B-9). Cette différence significative peut trouver une explication avec la température de pyrolyse car parmi les quatre CA, seul *CA.bk.342* a été élaboré avec une température de 400°C , contrairement aux trois autres élaborés à 800°C . Ce résultat corrobore avec les conclusions qui sont ressorties de l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés d'adsorption des CA (section B.6.4). En effet, à des températures faibles, les matières volatiles ne sont pas totalement éliminées et le réseau poreux ne s'est pas encore totalement mis en place pour développer des surfaces spécifiques importantes.

Du Tableau B-9, il ressort que les volumes des micropores (V_{micro}) représentent plus de 95% des volumes totaux (V_t), exception faite avec *CA.bk.342* sur lequel le volume des pores très faible n'est pas déterminé. Ce résultat montre que les CA sont essentiellement microporeux avec très peu voire aucun mésopore. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote présentent des profils de type I caractéristiques des matériaux microporeux (Figure B-16). Les CA microporeux présentent en général des surfaces spécifiques importantes, favorables à l'adsorption d'un grand nombre de polluants organiques. La quantité de N_2 adsorbée par l'échantillon *CA.bk.342* est quasi négligeable par rapport aux trois autres CA, ce qui corrobore les faibles indices de BM et d'iode obtenus avec ce matériau. Il est très probable que la faible capacité d'adsorption de ce CA soit essentiellement liée à sa surface spécifique très faible ($5,7 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface BET).

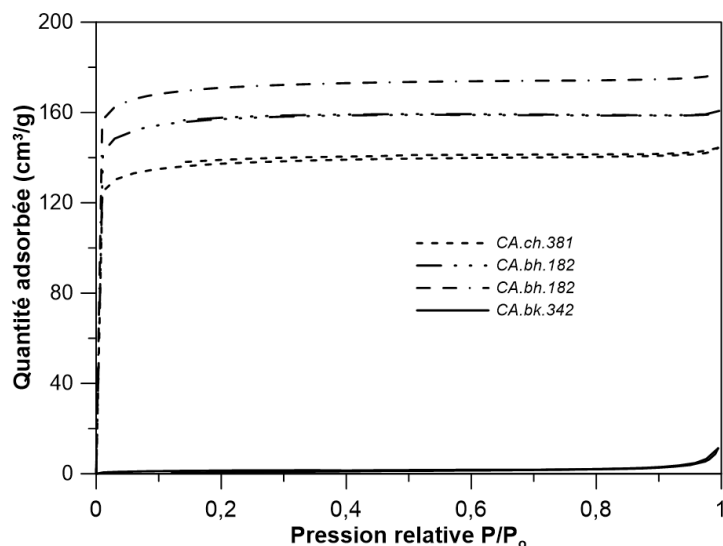


Figure B-16. Isotherme d'adsorption N₂ des CA présélectionnés pour l'imprégnation du TiO₂.

B.7.2.3 Les fonctions chimiques de surface des charbons actifs présélectionnés

Les valeurs de pH_{pcn} ainsi que la densité des groupements chimiques de surface sont présentées dans le Tableau B-9.

Tableau B-9. Données de caractérisation texturale et des fonctions chimiques de surface de quatre CA

	<i>CA.ch.381</i>	<i>CA.bh.182</i>	<i>CA.ck.182</i>	<i>CA.bk.342</i>	[88]	[96]
Surface BET (m ² /g)	477	546	571	5	364-1305	500-1239
Volume pores (V _t , cm ³ .g ⁻¹)	0,220	0,246	0,272	/	0,389-0,597	0,42-1,1
Volume micro (V _{micro} , cm ³ .g ⁻¹)	0,217	0,229	0,252	/	/	/
pH _{pcn}	3,79	3,45	9,24	9,26	/	/
Fonctions acides (mmol.g ⁻¹)	0,651	0,598	0,303	0,496	/	/
Fonctions basiques (mmol.g ⁻¹)	0,296	0,231	0,552	0,735	/	/
Biomasses utilisées	CK	BE	CK	BE	Coque arachide, bois de jatropa	Bois eucalyptus

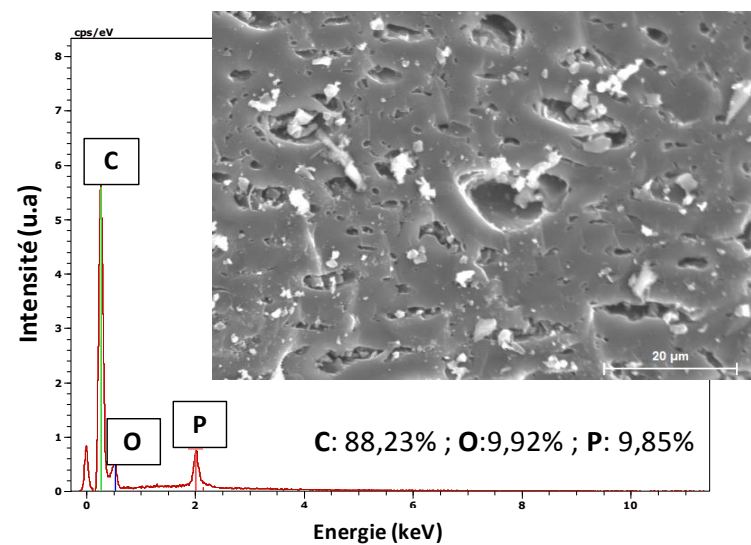
En ce qui concerne le pH_{pcn}, il ressort que les CA obtenus avec le même agent activant présentent des pH de charge nulle comparables. De fait, ces valeurs sont acides pour les CA obtenus avec H₃PO₄ (3,79 et 3,45) et basiques pour les CA obtenus avec KOH. Les densités des groupements fonctionnels sont assez similaires entre les deux CA obtenus par voie acide à savoir *CA.ch.381* et *CA.bh.182*. En revanche, il existe une nette différence entre les deux CA obtenus par voie basique. Le CA obtenu à 400°C (*CA.bk.342*) présente des surfaces plus

riches en groupements aussi bien acides que basiques, par comparaison au CA obtenu par la même voie d'activation mais avec une température plus élevée de 800 °C. Cette densité plus élevée en groupements fonctionnels peut également être perçue au niveau des spectres infrarouges réalisés sur les CA (Annexe B-4). Contrairement aux trois autres CA, le spectre de l'échantillon *CA.bk.342* est caractéristique d'une surface fortement hétérogène, marquée par la présence de nombreux groupes fonctionnels (COOH, OH, C=O, CH, NH₂) visibles sur le spectre IR à des longueurs d'onde spécifiques.

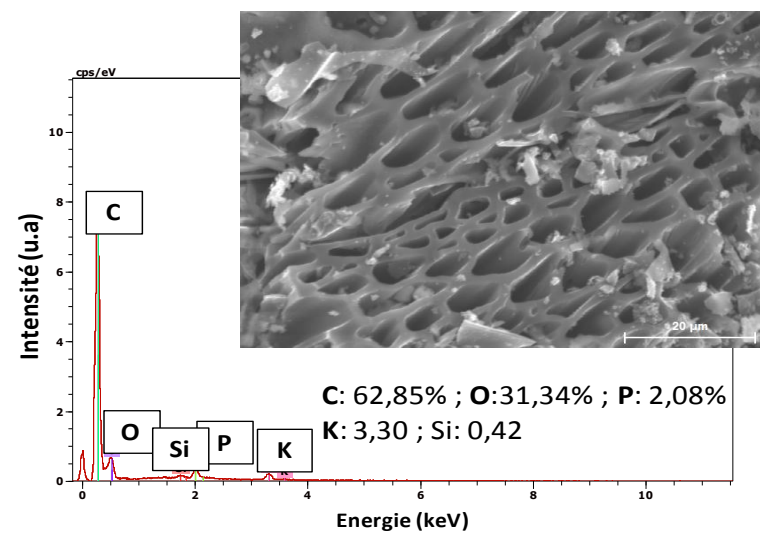
Ces résultats sont en accord avec la cartographie chimique EDX de l'échantillon *CA.bk.342*, qui révèle une forte teneur en élément « oxygène » (Figure B-17.d). Les autres CA quant à eux présentent des teneurs moins élevées (9,92 ; 31,34 et 28,94 %) par rapport à la valeur 50,48 % enregistrée sur le premier matériau. Des données qui mettent d'avantage en lumière l'idée selon laquelle à 400°C, le CA contient encore de fortes concentrations en groupements oxygénés de surface qui nécessitent des températures plus élevées pour être éliminés afin que des pores soient développés. Les spectres IR des autres CA (Annexe B-4), obtenus à 800 °C, sont similaires à ceux d'un CA commercial obtenu à partir des coques de noix de coco, marqué spécialement par un pic caractéristique aux environs de 2350 nm, attribué aux fonctions hydroxyles.

En dépit de sa forte densité en groupements fonctionnels, rappelons que l'échantillon *CA.bk.342* a présenté les indices de BM et d'I₂ les plus faibles. Ce résultat montre que la capacité d'adsorption n'est pas principalement liée à la présence de groupements fonctionnels. Elle serait plutôt favorisée en premier lieu par d'autres paramètres comme la surface spécifique et les volumes des pores pour lesquelles les valeurs enregistrées chez *CA.bk.342* ont été les plus faibles. Concernant en revanche les trois autres CA présélectionnés, les indices montrent qu'ils ont des capacités d'adsorption comparables et plus importantes.

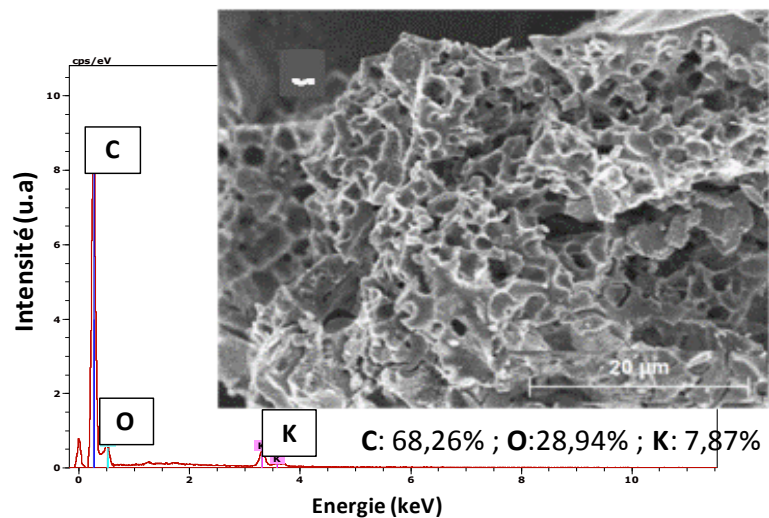
La présence des éléments chimiques P et K, détectés en EDX, proviendrait de H₃PO₄ et de KOH utilisés pour l'activation des quantités résiduelles de ces agents chimiques étant restée dans les CA après l'étape de lavage. En ce qui concerne l'élément Si, sa présence provient probablement de la biomasse car c'est un élément inorganique très rencontré dans la composition des cendres des bois et de certaines coques [170]



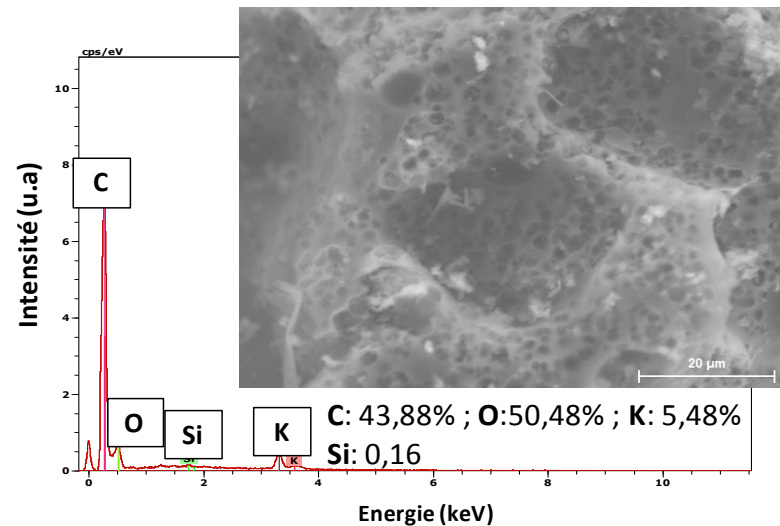
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure B-17. Spectres EDX associés aux images MEB réalisées sur les CA présélectionnés (a)CA.ch.381 (b)CA.bh.182 (c) CA.ck.182 (d) CA.bk.342 ; Les spectres ont été obtenus directement sur les images MEB qui sont présentées.

B.7.2.4 Conclusion sur les charbons actifs présélectionnés

Les analyses de caractérisation physico-chimiques des quatre CA présélectionnés montrent des différences au niveau de la morphologie et de la porosité, plus spécifiquement entre les CA préparés à 800°C et celui préparé à 400°C à savoir *CA.bk.342*. Sur ce dernier s'est développée une faible porosité et une forte densité en groupements acides et basiques qui semble jouer un rôle négligeable voire néfaste sur la capacité d'adsorption de ce CA. Quant aux trois autres CA présélectionnés, malgré les différences observées, notamment au niveau du type de fonctions chimiques de surface, ils présentent des porosités comparables. Ces porosités sont également comparables à celles obtenues par d'autres auteurs sur des CA élaborés à partir des biomasses.

Ainsi, à partir des deux biomasses utilisées dans cette étude, il est possible d'élaborer par activation basique (KOH) ou acide (H_3PO_4) des CA poreux capables d'adsorber des molécules de différentes tailles, notamment le BM et l' I_2 .

Etant donné la difficulté d'utiliser les quatre CA pour imprégner du TiO_2 suivant les différentes voies présentées à la section B.3 (nombre très élevé d'expériences et volume de données difficile à interpréter), un seul CA est sélectionné dans la suite de l'étude pour la synthèse des matériaux hybrides CA- TiO_2 . Le choix s'est porté sur le *CA.ck.182* pour les raisons suivantes : (i) il présente l'une des surfaces spécifiques les plus élevées, (ii) il présente une surface avec de larges pores « ouverts » qui peuvent être bénéfiques pour la fixation du TiO_2 , (iii) il est obtenu à partir des coques (CK) qui donnent des CA avec la meilleure tenue mécanique.

B.7.3 Caractéristiques physico-chimiques des matériaux hybrides CA- TiO_2

Les propriétés physico-chimiques des matériaux hybrides CA- TiO_2 vont être déterminantes pour le couplage adsorption/photodégradation des polluants organiques. Les propriétés texturales développées dans cette section ont trait à la morphologie et à la porosité des surfaces développées par ces matériaux et à la forme/taille des NPs- TiO_2 qui y sont fixées. Les propriétés chimiques de surface sont liées aux fonctions chimiques présentes sur la surface des matériaux et les propriétés structurales sont liées essentiellement à la microstructure des particules de TiO_2 . Ces aspects sont tour à tour présentés et les discussions sont faites en comparant les caractéristiques des matériaux hybrides issus des trois voies de synthèse.

B.7.3.1 Teneur en TiO₂ des matériaux CA-TiO₂

Une fois préparés suivant les trois voies de synthèse décrites plus haut, les matériaux CA-TiO₂ ont été caractérisés. Les teneurs en TiO₂ des matériaux composites CA-TiO₂ issus des différentes familles (Cf. Figure B-6) sont présentées dans le Tableau B-10. Les valeurs sont calculées à partir des taux de cendres obtenues après combustion des échantillons de matériaux, puis soustraction des cendres initialement contenus dans le CA non imprégné (~ 6,52 %). Cette approche de détermination de la teneur en cendre considère que les éléments minéraux autres que Ti ajoutés de façon spécifique par chacune des voies d'imprégnation sont négligeables par rapport aux inorganiques contenus dans le CA initial.

Tableau B-10. Teneur en TiO₂ des matériaux CA-TiO₂ issus des 03 voies de synthèse.

CA-TiO ₂	Voie 2				Voie 1			Voie 3	
	CAT.S11	CAT.S14	CAT.S25	CAT.S34	CAT.G35	CAT.G46	CAT.G53	CAT.SB21	CAT.SB37
TiO ₂ (%massique) a)	11	14	25	34	35	46	53	21	37

^(a)représenté X dans la nomenclature des différentes familles de catalyseurs CAT.SX, CAT.GX et CAT.SBX

Le suivi de la variation de masse des échantillons en ATG (Figure B-18) met en évidence que les masses diminuent avec l'élévation de la température jusqu'à un certain seuil à partir duquel la masse de l'échantillon se stabilise. Les masses résiduelles obtenues sont proportionnelles aux teneurs en TiO₂ des différents échantillons, notamment en ce qui concerne les matériaux CAT.SX (Figure B-18.b). La perte brusque de masse du CA brute aux alentours de 105 °C correspond typiquement à la perte d'eau du matériau. Ce phénomène qui ne s'observe pas chez les matériaux CA-TiO₂ peut suggérer que le CA est plus hygroscopique par rapport aux matériaux hybrides car tous ont été conservés et manipulés après séchage dans les mêmes conditions. Cela pourrait s'expliquer par la plus forte présence des groupements oxydes polaires à la surface des CA qui peuvent facilement piéger les molécules d'eau de l'humidité de l'air à la surface de ce matériau. Cette quantité d'eau a été prise en compte dans le calcul de la teneur en cendre du CA, fait sur la base de la matière sèche.

Par ailleurs, il est important de noter que les teneurs en TiO₂ varient en fonction de la voie de mise en forme des matériaux hybrides (Tableau B-10). Avec les protocoles de synthèse mis en œuvre, il était difficile de prévoir avant analyse, la teneur en TiO₂ dans un matériau donné. Néanmoins, des matériaux issus de différentes familles ont présentés des teneurs comparables en TiO₂. Il s'agit des matériaux CAT.S34, CAT.S35 et CAT.SB37 qui

permettent de comparer les performances des matériaux en considérant les teneurs en TiO_2 très proches.

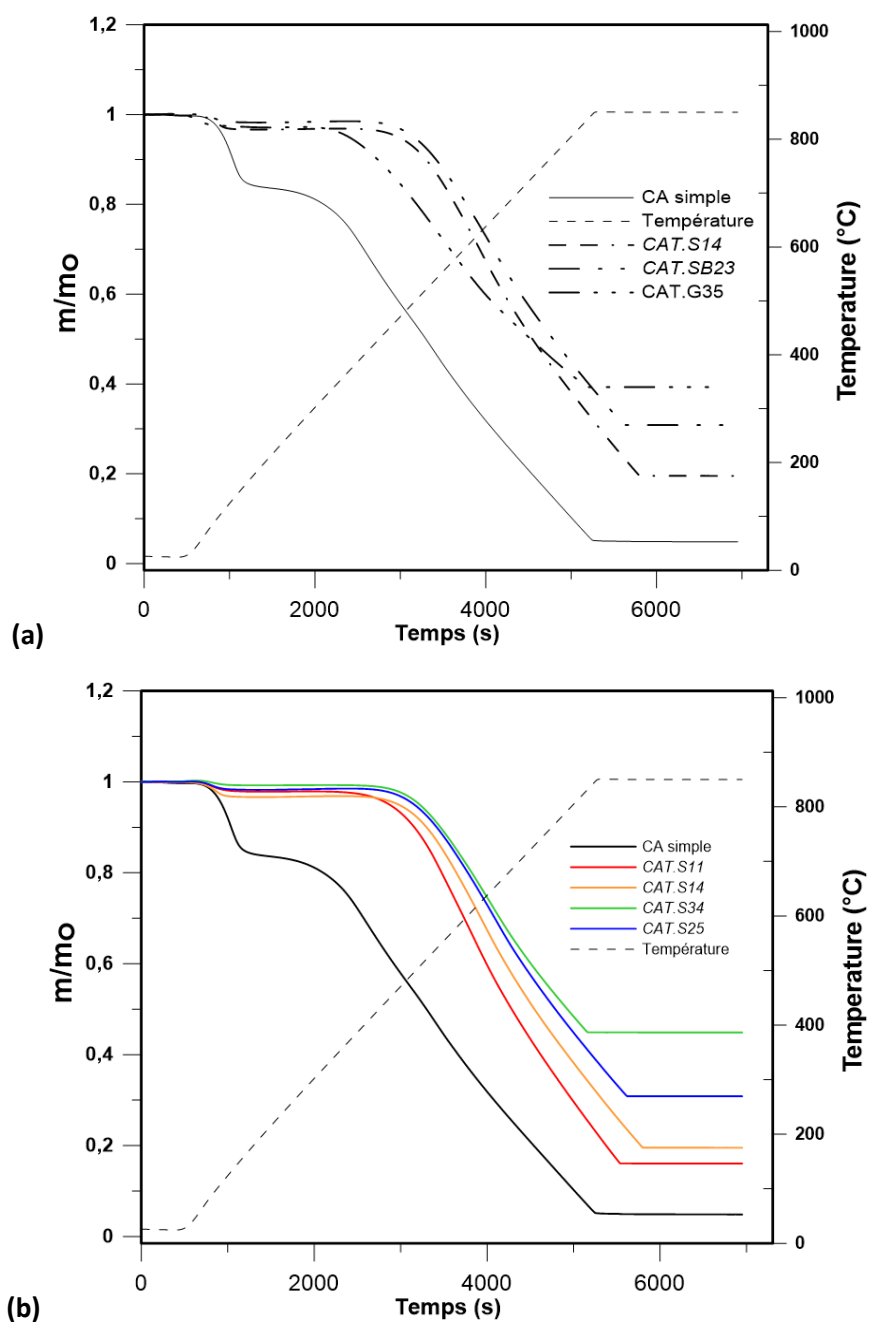


Figure B-18. Suivi de la variation de masses des matériaux CA- TiO_2 (a) matériaux de différentes familles (b) matériaux *CAT.SX* (vitesse de chauffe 5°C/min, débit air: 21 mL/min)

Comparé au CA brut, les matériaux CA- TiO_2 présentent une coloration grisâtre (Figure B-19) qui est la résultante de la couleur noire du CA et la coloration blanche du TiO_2 . Cette coloration grise est moins prononcée chez les matériaux *CAT.SBX*, même pour des concentrations élevées en TiO_2 .

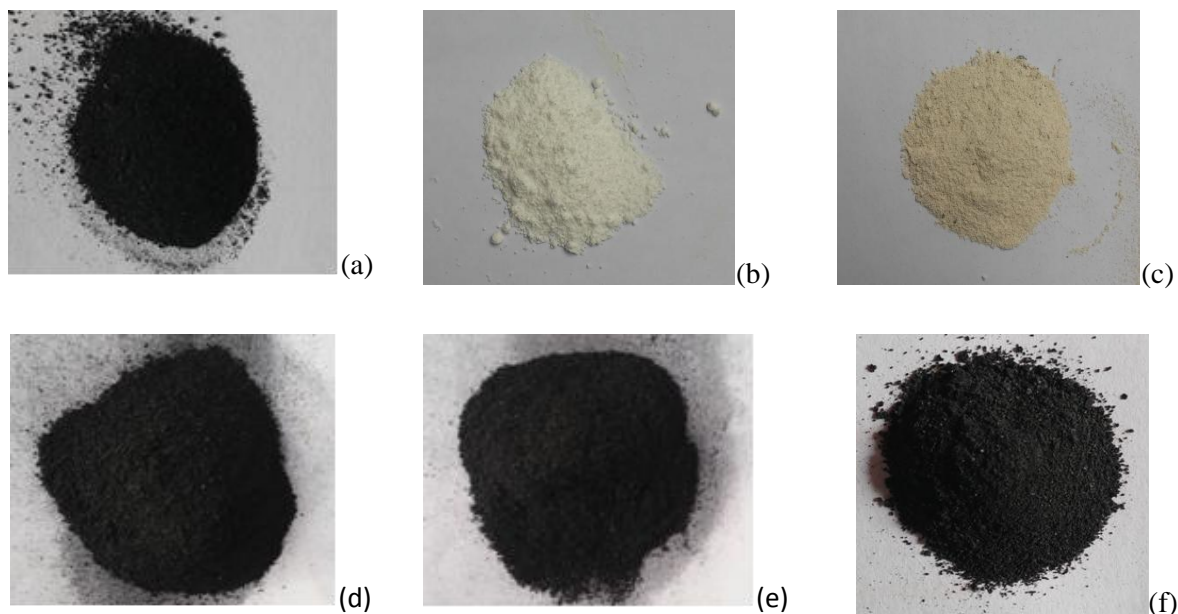


Figure B-19. Photographie des différents matériaux élaborés (a) CA (b) TiO_2/S (c) TiO_2/G (d) CA.S34 (e) CAT.G35 (f) CAT.SB37

B.7.3.2 Morphologie des surfaces développées sur les matériaux CA- TiO_2

Les clichés MEB des matériaux CA- TiO_2 sont présentés sur la Figure B-20.A différentes échelles, les morphologies changent d'un matériau à l'autre.

Comme précédemment mentionné sur le CA avant imprégnation du TiO_2 , le support carboné est marqué par la présence de nombreux macropores « ouverts » à la surface du matériau (Figure B-20.a). Cette macroporosité vient s'ajouter à la microporosité du CA non visible au MEB mais mise en évidence par la forme des courbes (Type I) et le volume calculé des micropores (Tableau B-9) qui représente plus de 97% du volume total des pores (V_t). Les pores de différentes tailles (micro et macro notamment) présents dans les CA sont en général interconnectés et facilitent le transfert des molécules de polluants de la surface vers la microporosité interne de l'adsorbant [49].

En ce qui concerne les matériaux CA- TiO_2 , les dépôts de TiO_2 se présentent différemment en fonction de la voie d'imprégnation utilisée. Le dépôt de TiO_2 sur le matériau CAT.S25 se présente sous forme de fine couche (Figure B-20.b.c), contrairement au matériau CAT.SB37 qui présente des dépôts agglomérés et enchevêtrés dans le réseau du CA (Figure B-20.f). L'enchevêtrement du TiO_2 observé pour CAT.SB37 peut s'expliquer par la méthode d'imprégnation directe de la biomasse avec le TiO_2 avant l'opération de pyrolyse. En effet pour CAT.SB37, la conversion de la biomasse en CA s'effectuant en présence des NPs- TiO_2 , ces dernières se retrouvent emprisonnées pendant le processus de formation du réseau du CA.

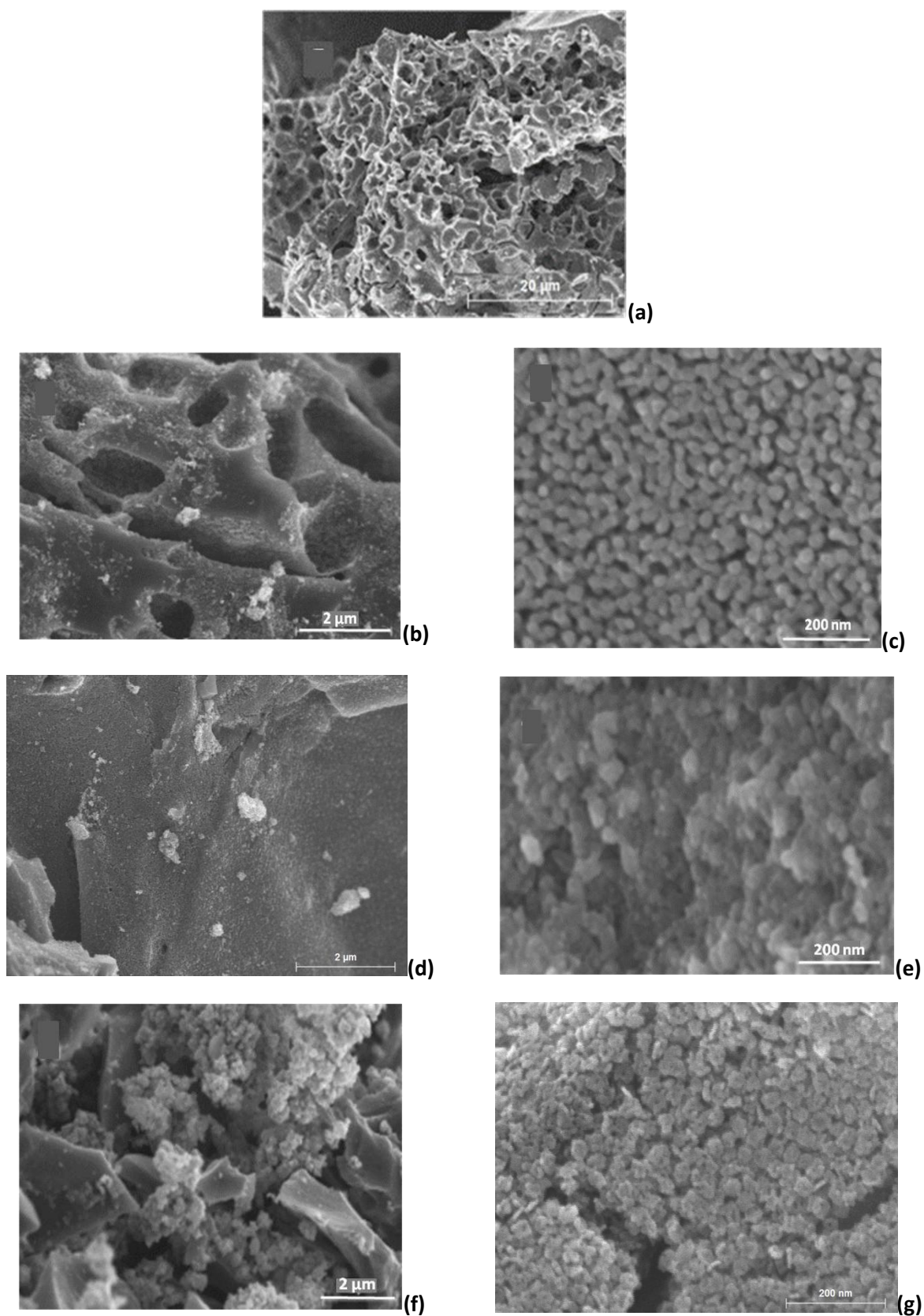


Figure B-20. Photographies MEB (a) du CA, et des matériaux CA-TiO₂ à différentes résolutions (b, c) *CAT.S25* (d, e) *CAT.G35* et (f, g) *CAT.SB37*.

Par contre avec *CAT.S34*, le dépôt régulier sous forme de fine couche à la surface externe du CA se forme lorsque le support carboné constituant le CA est déjà mis en place. Ce dernier dispose alors d'une grande surface spécifique qui augmente l'interface d'échange avec TiO_2 qui se retrouve dispersé de façon plus homogène dans le matériau. Velasco *et al.*[19] ont en effet montré dans leurs travaux que les surfaces d'échanges sont favorables à la dispersion du TiO_2 dans les matériaux CA- TiO_2 . Or ces surfaces sont très faibles sur la biomasse lorsqu'elle est préalablement imprégnée de TiO_2 , ce qui peut justifier la formation des agglomérats sur les matériaux *CAT.SBX*.

Un dépôt sous forme de couche de NPs peut également s'observer sur le matériau *CAT.G35* (Figure B-20.d.e) obtenu par imprégnation du CA avec le gel de TiO_2 . Mais une différence avec *CAT.S34* réside au niveau de la forme et la taille des particules constituant le dépôt. Sur *CAT.S34* (Figure B-20.c), les particules constituant les dépôts se présentent sous forme bien arrondie avec des tailles estimées comprises entre 10 et 30 nm. En revanche sur *CAT.G35*, les NPs sont plus grosses et paraissent moins régulières au niveau de la forme. Les mêmes différences sont observées au niveau des particules obtenues sur les TiO_2 purs, à savoir *TiO₂/S* et *TiO₂/G* (Figure B-21).

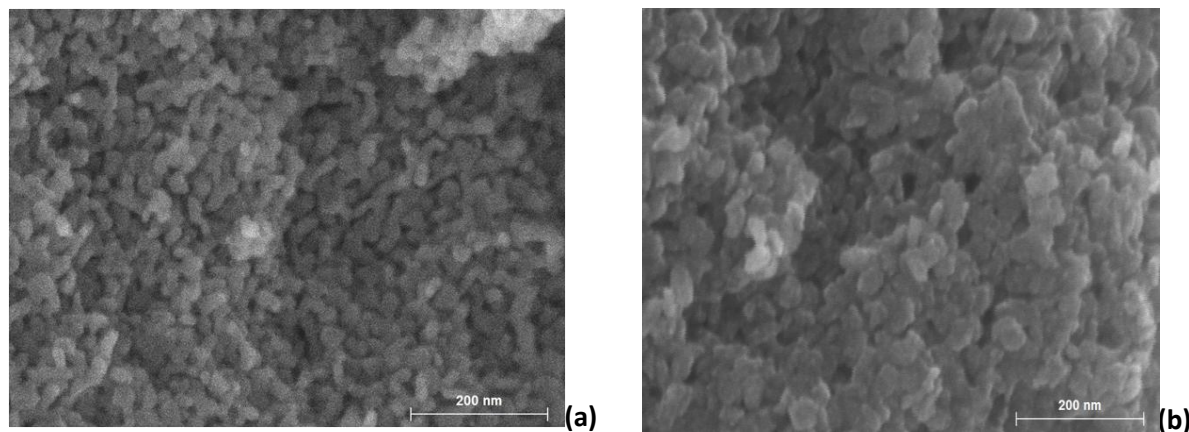


Figure B-21. Photographies MEB des matériaux (a) *TiO₂/S* et (b) *TiO₂/G*

La morphologie des NPs sur le matériau *CAT.G35* est donc le résultat de la transformation du gel qui aboutit à des NPs- TiO_2 de tailles plus grandes que celles contenues dans le sol commercial. Ces variations de formes peuvent avoir des répercussions sur l'activité photocatalytique des matériaux. D'après Sambandam *et al.*[35], la forme des NPs influence la formation des « défauts » et l'exposition des plans dans la structure cristalline du TiO_2 , qui d'un point de vue théorique jouent un rôle sur sa réactivité photochimique.

La Figure B-22 présente les morphologies de surface résultant du dépôt de NPs-TiO₂ réalisé sur les matériaux *CAT.SX* obtenus à différentes teneurs en TiO₂. Il apparaît que la densité du dépôt à la surface du support carboné évolue avec les teneurs en TiO₂. En d'autres termes, plus le matériau contient du TiO₂, plus les surfaces sont tapissées de NPs. Dans cette famille de matériaux, les NPs paraissent localisées à la surface, contrairement aux matériaux *CAT.SBX* qui présentent des NPs « encastrées » dans le CA.

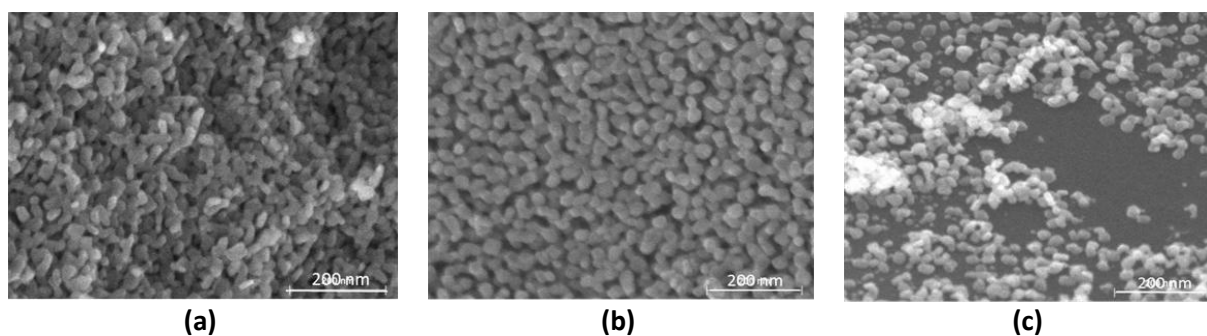


Figure B-22. Photographies MEB des matériaux (a) *CAT.S34* (b) *CAT.S25* et (c) *CAT.S11*

La localisation des NPs-TiO₂ à la surface des matériaux CA-TiO₂ est d'une grande importance car elle détermine leur accessibilité à la lumière UV, cette dernière étant l'élément déclencheur de l'activité photocatalytique [13]. Dès lors, il est important de s'interroger à propos de l'influence des différents types de dépôts sur la porosité des matériaux, ce paramètre étant important pour les propriétés d'adsorption qui sont également recherchées chez les catalyseurs CA-TiO₂. Les éléments de réponse sont présentés dans la Section B.7.3.5. Avant cela, il est important de connaître la véritable nature chimique des particules observées au MEB, notamment leur structure chimique et leur nature cristalline.

En ce qui concerne la nature chimique, l'analyse EDS des surfaces des CA non imprégnés a révélé la présence d'éléments chimiques majeurs que sont le carbone et l'oxygène (Figure B-17.c). Après imprégnation, les nouvelles cartographies chimiques à la surface des matériaux sont présentées sur la Figure B-23. Pour les trois matériaux hybrides, un troisième élément majeur apparaît à savoir le Ti. Les pourcentages inscrits sur les spectres sont massifs. Les teneurs importantes en titane et en oxygène montrent que ces derniers sont présents sous la forme d'oxyde de titane. Une interrogation demeure cependant sur la nature cristalline du TiO₂, notamment la présence de la forme cristalline anatase. Les résultats de l'analyse DRX ont donc été exploités à cet effet.

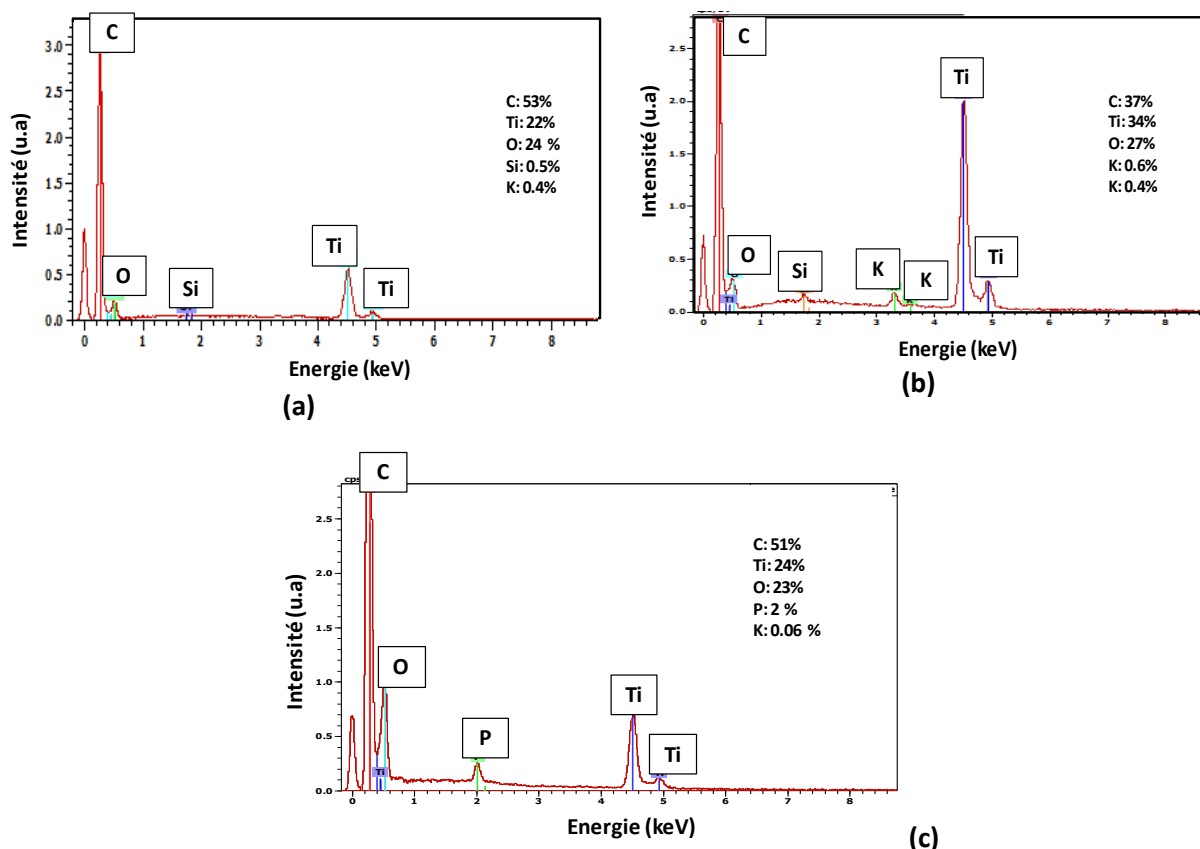


Figure B-23. Cartographies EDX réalisées sur les matériaux (a) *CAT.SB 37*, (b) *CAT.G35* et (c) *CAT.S34*, images MEB correspondantes **Figure B-20** (f), (e) et (c) respectivement

B.7.3.3 Structure cristalline des matériaux CA-TiO₂

La nature cristalline des matériaux CA-TiO₂ est étudiée par l'analyse des diffractogrammes des rayons X présentés par la Figure B-24. Les diffractogrammes des échantillons de TiO₂ pur sont également présentés, à savoir le TiO₂ obtenu par voie sol gel (*TiO₂/G*) et celui issu du sol commercial (*TiO₂/S*). Aussi bien sur les matériaux hybrides que sur les échantillons de TiO₂ pur, la présence de l'anatase est détectée par la présence des pics à 25,3 ; 37,8 ; 48 ; 53,8 ; 54,9 et 62,5 degré (2θ) correspondant respectivement aux plans d'orientation (101), (004), (200), (105), (211) et (204) de la structure cristalline anatase [17]. Ces résultats montrent qu'avec les 03 voies de synthèse utilisées, il est possible de fixer le TiO₂ anatase sur du CA.

La différence qui est observée sur l'aspect des dépôts de TiO₂ peut cependant être associée à la structure cristalline des particules de TiO₂ dont les caractéristiques varient d'un matériau à l'autre. En effet, en comparant les pics de diffraction du plan 101 à 25,3 degrés, ceux des matériaux *CAT.SX* paraissent plus fins et plus intenses par rapport aux matériaux *CAT.GX* et *CAT.SBX* (Figure B-24.b). Les diffractogrammes de ces derniers présentent des

largeurs à mi-hauteur plus importantes pour le pic 101 qui correspond à des tailles plus faibles des cristallites (Tableau B-11) estimées à l'aide de la formule de Scherrer (Cf Section B.5.3). La taille des cristallites sur les matériaux *CAT.SX* (16,1 et 15,9 nm) représente quasiment le double de ceux trouvés sur les matériaux *CAT.GX* (8,6 et 7,8). Ces résultats montrent que le gel de TiO_2 imprégné sur le CA conduit à des cristallites de tailles plus petites comparées aux cristallites trouvés dans le sol commercial. Ces différences microstructurales peuvent alors justifier les différences de morphologies des dépôts de TiO_2 observées au MEB, notamment sur la forme et la taille des NPs- TiO_2 , celles-ci étant dans tous les cas constituées de plusieurs cristallites d'anatase.

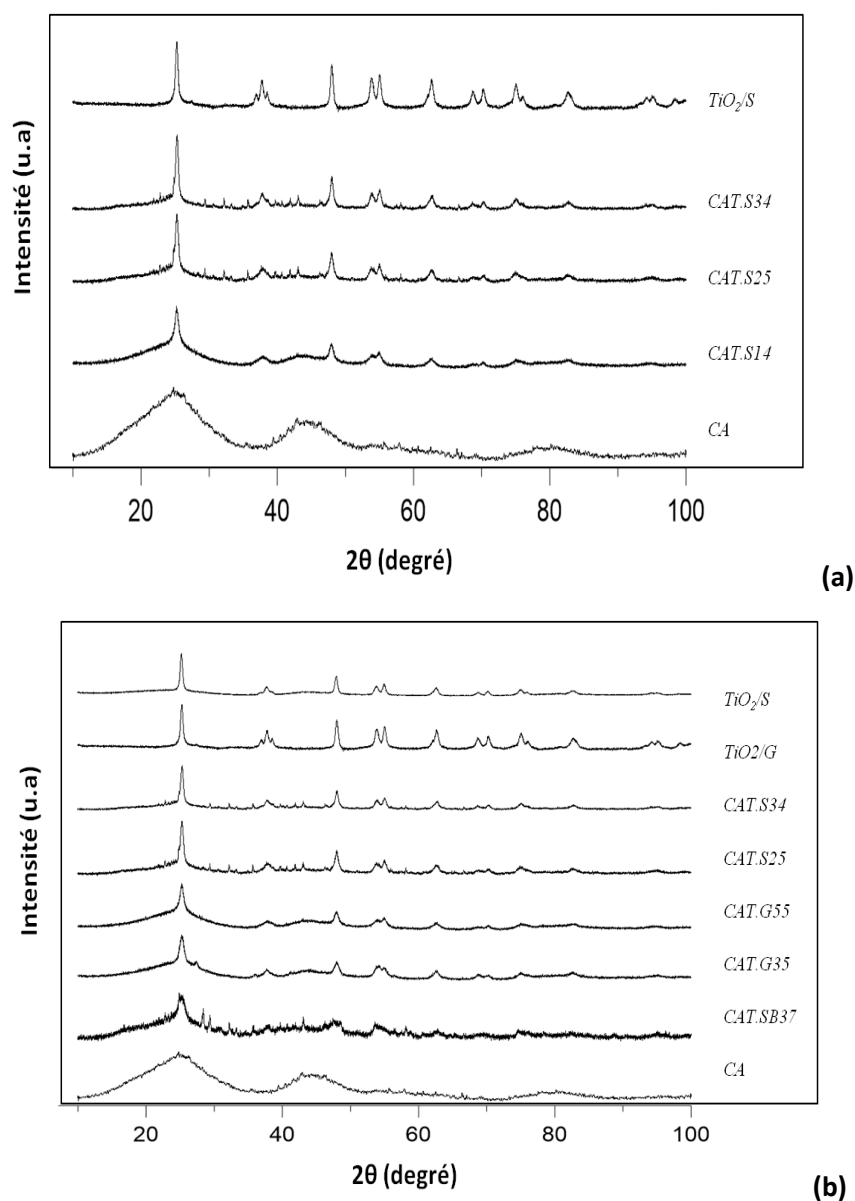


Figure B-24. Diffractogrammes X des matériaux (a) *CAT.SX* et (b) issus de différentes familles, comparés aux diffractogrammes des TiO_2 purs et du CA non imprégné

La taille calculée des cristallites de TiO_2 sur les matériaux *CAT.SX* est comparable à celle du TiO_2 pur issus du sol commercial à savoir *TiO₂/S* (Tableau B-11), ce qui montre que la fixation des NPs- TiO_2 du sol commercial sur le support CA n'a pas d'effet sur leur structure cristalline. En revanche, la transformation du gel en TiO_2 semble être influencée par la présence CA car il existe une légère différence au niveau des tailles des cristallites entre le matériau pur *TiO₂/G* (11,7 nm) et les matériaux hybrides *CAT.GX* (8,6 et 7,8 nm). Ce qui suggère que le CA influence le mécanisme de formation du TiO_2 à partir du gel. Des résultats similaires sur l'influence des supports carbonés sur la structure cristalline du TiO_2 , sont trouvés dans la littérature. Dans leurs travaux, Li *et al.*[16] montrent que le TiO_2 pur obtenu par voie sol gel présente des tailles des cristaux plus importantes que ceux de matériaux composites CA- TiO_2 obtenus par la même voie. Cheng et Stadler [138] quant à eux montrent que la taille des cristallites est influencée par la teneur en carbone dans des matériaux hybrides TiO_2/C obtenus à partir d'un précurseur organique de Ti et du glucose.

Tableau B-11. Paramètres structuraux des NPs- TiO_2 sur les matériaux CA- TiO_2 issus des différentes familles de catalyseurs

	<i>CAT.SX</i>		<i>CAT.GX</i>		<i>CAT.SBX</i>		TiO_2 pur	
Matériau	<i>CAT.S34</i>	<i>CAT.S25</i>	<i>CAT.G55</i>	<i>CAT.G35</i>	<i>CAT.SB37</i>	<i>CAT.SB23</i>	<i>TiO₂/S</i>	<i>TiO₂/G</i>
Tailles des cristallites	16,1	15,9	8,6	7,8	11,7	11,1	16,2	11,5
Taille NPs- TiO_2	20-30	20-30	20-40	20-40	agrégats	agrégats	20-20	>30

Le CA contrôle donc d'une certaine manière la taille des cristallites et des NPs de TiO_2 contenus dans les matériaux *CAT.GX*. Li *et al.*[16] expliquent cela par l'énergie d'interface entre les deux phases qui a tendance à limiter les phénomènes de frittage au sein de la structure cristalline du TiO_2 (croissance des cristallites sous l'effet de la température). Dans le sol commercial (suspension de NPs- TiO_2 préformées), la structure cristalline est déjà existante et est sauvegardée après traitement thermique aussi bien dans le TiO_2 pur que dans le matériau hybride préparé à l'aide de ce sol. En revanche pour les matériaux issus de la voie sol gel, cette structure se forme progressivement, notamment lors de l'étape de recuit et en présence du CA (matériaux *CAT.GX*), la structure cristalline formée est différente de celle obtenue sur le TiO_2 pur (*TiO₂/G*).

En guise de rappel, *TiO₂/S* et *TiO₂/G* ont été obtenus après un recuit à 250°C. A cette température, seule la phase cristalline anatase est présente dans ces matériaux. Lorsque *TiO₂/S* est recuit à la même température que les matériaux hybrides à savoir 450°C, des pics de rutile

apparaissent sur le diffractogramme (Figure B-25), le TiO_2 en phase anatase ayant été transformé en rutile sous l'effet de la température.

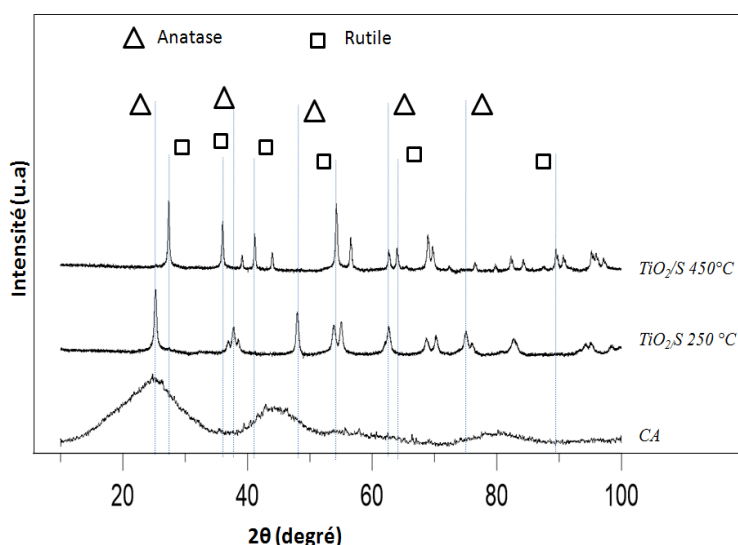


Figure B-25. Diffractogrammes des rayons X du CA non imprégné et de TiO_2/S soumis à différentes températures

L'absence des phases rutiles sur les matériaux hybrides pourtant soumis aux mêmes conditions de température montre bien l'effet « stabilisateur » du CA sur la structure cristalline anatase du TiO_2 . Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [177,186] qui montrent qu'en chauffant progressivement le TiO_2 , les phases anatases commencent à se former à partir de 400 °C. Dans la présente étude, l'effet bénéfique du CA sur l'intégrité du TiO_2 anatase est mis en évidence. Ce résultat est d'autant plus important que la phase rutile présente une activité plus faible par rapport à l'anatase [16,19,177], et de ce fait sa présence doit être très minoritaire dans les matériaux CA- TiO_2 destinés aux applications photocatalytiques.

Comme cela était prévisible, le profil DRX du CA non imprégné est caractéristique d'un matériau carboné amorphe car aucun pic de carbone graphitique n'est identifié.

En définitive, le TiO_2 anatase est présent dans tous les matériaux issus des trois voies de synthèse mises en œuvre dans cette étude. Les différences relevées résident uniquement au niveau de la taille des cristallites et de la forme prises par les NPs- TiO_2 fixées sur le CA. D'après les données de littérature [12], les tailles de cristallites enregistrées dans la présente étude (entre 8 et 16 nm, Cf. Tableau B-11) permettent théoriquement de conférer une activité photocatalytique.

B.7.3.4 Résultats de l'analyse XPS

L'analyse XPS a permis d'étudier l'environnement chimique des éléments Ti et O sur les matériaux issus des différentes voies de synthèse. Les profils XPS de ces éléments sont présentés par la Figure B-26. Les résultats obtenus montrent que les configurations électroniques ne changent pas entre les différents matériaux hybrides et les échantillons de TiO_2 pur issus des différentes voies de synthèse. Sur tous les matériaux, les pics des orbitales $\text{Ti}2p$ et $\text{O}1s$ restent centrés à des niveaux d'énergie de liaison correspondant à 458 et 530 eV. Ces données indiquent que l'interaction entre le CA et le TiO_2 est essentiellement physique et n'engage pas l'intégrité du TiO_2 qui est essentielle pour préserver ses propriétés photocatalytiques. Des résultats similaires ont été obtenus par Li *et al.* [16] sur des matériaux CA- TiO_2 élaborés par la voie sol gel.

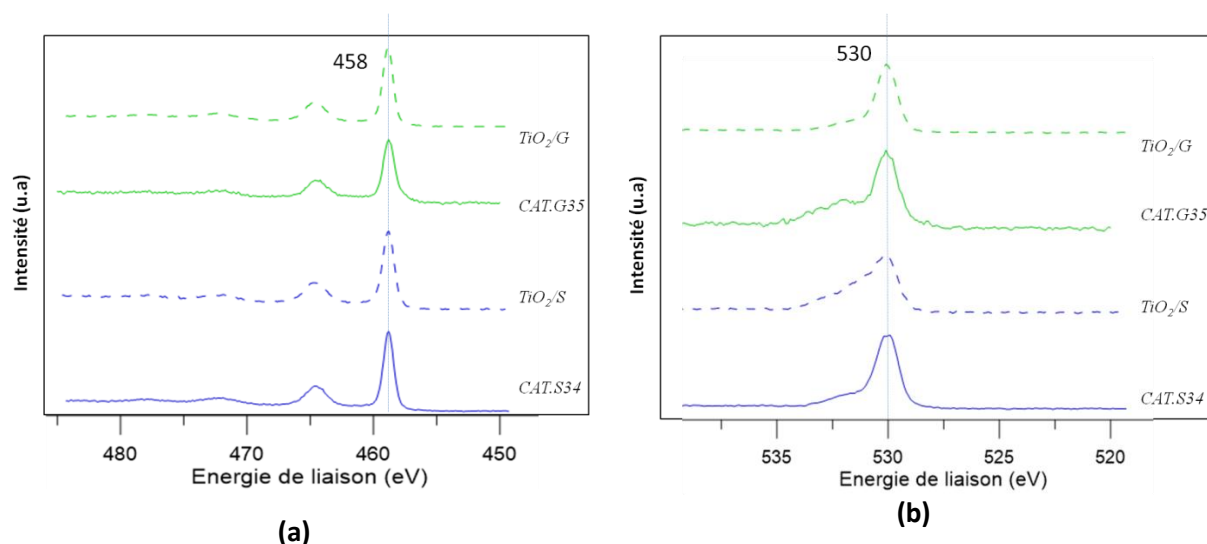


Figure B-26. Spectres XPS obtenus sur les matériaux CA- TiO_2 et les TiO_2 purs issus des différentes voies de synthèse (a) orbitale $\text{Ti}2p$ et (b) orbitale $\text{O}1s$

B.7.3.5 Structure poreuse des matériaux CA- TiO_2 issus des différentes voies de synthèse

Rappelons que le CA non imprégné présente une texture essentiellement microporeuse. Après imprégnation du TiO_2 , des modifications importantes ont été apportées au niveau de cette structure poreuse comme le traduit l'évolution de la forme des isothermes des matériaux CA- TiO_2 (Figure B-27). Contrairement au CA initial, les matériaux CAT.S.34 et CAT.G35 présentent des hystérèses qui indiquent la présence de mésopores [187]. Ces résultats suggèrent que des pores de plus grandes tailles ont été créés pendant le processus de fixation du TiO_2 sur ces matériaux. Cela peut être attribué au traitement thermique de recuit qui a suivi les étapes d'imprégnation du CA avec le sol ou le gel de TiO_2 . Ce traitement

thermique a probablement modifié la structure poreuse formée par le complexe CA-TiO₂, générant ainsi des pores de plus grands diamètres. La modification de la structure poreuse du CA au cours des traitements thermiques a déjà été rapportée par des travaux de littérature. Py *et al.*[188] ont montré dans leur étude une augmentation progressive du volume et de la taille des micropores suite à plusieurs cycles de traitements thermiques. Les travaux conduits par Cagnon [189,190] montrent que la présence d'oxygène pendant les premiers moments de la montée en température (< 200°C), favorise l'apparition des pores de tailles plus importantes. Ces données montrent que la procédure de recuit (sous air puis sous gaz inerte) à laquelle ont été soumis les matériaux *CAT.SX* et *CAT.GX* a contribué à améliorer leur surface spécifique et à générer des mésopores.

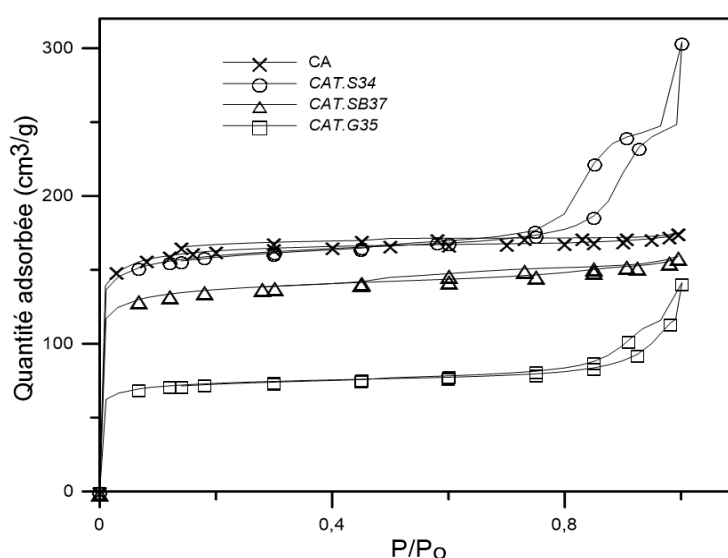


Figure B-27. Isothermes d'adsorption/désorption N₂ des matériaux CA-TiO₂ issus des différentes voies de synthèse

En revanche, l'isotherme du matériau *CAT.SB37* ne présente pas d'hystérèse d'adsorption. D'une part cela peut s'expliquer par le fait que ce matériau ait subi un seul traitement thermique contrairement aux précédents matériaux qui en ont subi deux à savoir la pyrolyse puis le recuit. D'autre part, cela peut être attribué à la présence du TiO₂ pendant le processus de carbonisation pour la transformation de la biomasse en CA. Au regard des observations MEB présentées dans la Section B.7.3 (encastrement du TiO₂ dans le CA), il ressort que le TiO₂ influence de façon négative les mécanismes de formation des pores au cours de l'élaboration du matériau *CAT.SB37*. La présence du TiO₂ pendant le processus de carbonisation de ce matériau a conduit uniquement à la formation de micropores.

Outre la création des mésopores, la fixation de TiO₂ a influencé de façon significative les surfaces spécifiques des matériaux CA-TiO₂. Les surfaces BET (Tableau B-12) varient

d'une famille de matériaux à une autre. Les valeurs enregistrées pour les matériaux *CAT.SX* sont sensiblement plus élevées par rapport au CA non imprégné ($S_{\text{BET}} = 571 \text{ m}^2/\text{g}$). Par contre, les valeurs de S_{BET} sont réduites lorsqu'il s'agit des matériaux *CAT.GX* et *CAT.SBX*.

En ce qui concerne les matériaux *CAT.GX*, cela peut s'expliquer par la nature du gel utilisé pour l'imprégnation du CA. L'état liquide du gel lui permet d'entrer dans la porosité interne du CA, ce qui est susceptible d'obstruer les pores de petites tailles et de réduire les surfaces initialement présentes sur le CA. Contrairement au gel, lorsque le sol commercial est utilisé, la taille des NPs-TiO₂ qu'il contient (10 – 20 nm)(Tableau B-12) les empêche de pénétrer la porosité interne du CA, ce qui permet de sauvegarder les surfaces spécifiques initialement présentes sur le CA. Mieux, des surfaces supplémentaires sont créées suite à la création additionnelle de mésopores mise en évidence par la Figure B-27. Pour ce dernier cas, les NPs-TiO₂ sont localisées au niveau de la macroporosité externe du CA et la microporosité est entièrement sauvegardée.

Tableau B-12. Paramètres texturaux du CA et des matériaux CA-TiO₂ issus des différentes familles de catalyseurs

Matériau	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g})$	$^{(1)}V_t (\text{cm}^3, \text{g}^{-1})$	$^{(2)}V_{\text{micro}} (\text{cm}^3, \text{g}^{-1})$	Acides (mmol/g ⁻¹)	bases (mmol/g ⁻¹)	pH _{ZpcPC}
CA	571	0,272	0,252	0,303	0,552	9,24
<i>CAT.S34</i>	602	0,298	0,257	0,541	0,241	4,19
<i>CAT.S25</i>	609	0,268	0,248	0,521	0,239	4,49
<i>CAT.G55</i>	255	0,172	0,094	0,652	0,296	4,52
<i>CAT.G35</i>	348	0,188	0,126	0,602	0,283	4,45
<i>CAT.SB37</i>	414	0,153	0,068	0,862	0,358	4,03
<i>CAT.SB23</i>	356	0,143	0,043	0,802	0,369	4,25
<i>TiO₂/S</i>	342 ⁽³⁾	/	/	/	/	3,81
<i>TiO₂/G</i>	36	/	/	/	/	4,36

Taille de pores : ⁽¹⁾ $\varnothing < 80 \text{ nm}$, ⁽²⁾ $\varnothing < 1.7 \text{ nm}$; ⁽³⁾ données par le fournisseur

Théoriquement, la localisation des NPs-TiO₂ au niveau de la surface du matériau est favorable à l'activité photocatalytique car les « sites photoactifs » sont accessibles aux rayonnements UV, initiateurs des mécanismes de photocatalyse [13]. Cela semble être le cas pour les matériaux *CAT.SX* qui par ailleurs n'ont pas connus de baisse de volume poreux (Tableau B-12). En revanche, les surfaces spécifiques et les volumes des pores plus faibles, enregistrés sur les matériaux *CAT.GX* et *CAT.SBX* (Cf. Tableau B-12), se justifient par l'obstruction des pores internes et l'enchevêtrement du TiO₂ observé sur les matériaux

CAT.SBX. La présence d'une partie du TiO_2 dans la porosité interne de ces matériaux est susceptible de compromettre l'accès du TiO_2 au rayonnement UV.

Dans des travaux de littérature [14,19,177], l'imprégnation du TiO_2 sur le CA induit le plus souvent la réduction plus ou moins importante des surfaces spécifiques. De ce point de vue, les résultats obtenus avec les matériaux *CAT.SX* présentent une certaine originalité car pour ces derniers, la surface spécifique a augmenté par rapport au CA non imprégné. Cette modification bénéfique pour les propriétés d'adsorption est probablement due au traitement de recuit appliqué à ces matériaux, qui redimensionne la texture poreuse.

Le volume des mésopores semble être influencé par la teneur en TiO_2 tel que le montre la Figure B-28.b. La distribution de la taille des pores (Figure B-28.a) montre qu'effectivement le volume des mésopores est quasi inexistant sur le CA et sur les matériaux *CAT.SB37*. Ce qui corrobore avec les isothermes de type I obtenus sur ces deux matériaux (Figure B-27).

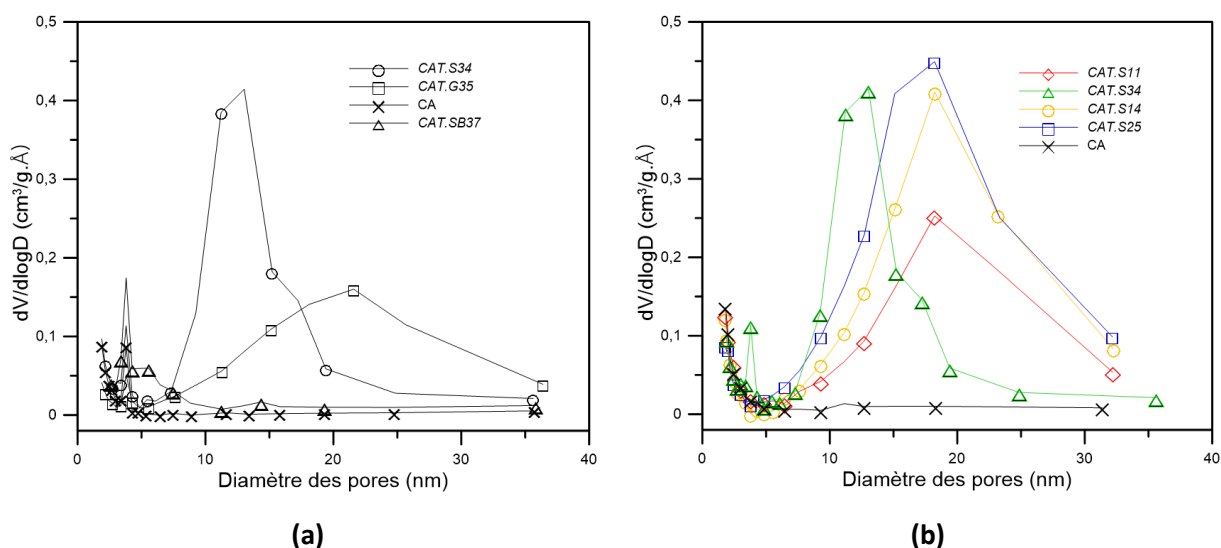


Figure B-28. Distribution de la taille des pores (a) des matériaux issus des différentes voies de synthèse et (b) des matériaux *CAT.SX* à différentes teneurs en TiO_2 .

La Figure B-29 montre que les formes prises par les hystérèses des isothermes changent avec la variation de la teneur en TiO_2 . Même si de véritables corrélations n'ont pas pu ressortir, ces résultats montrent que la formation des mésopores dans les matériaux *CAT.SX* est également associée à la présence du TiO_2 dans ces matériaux.

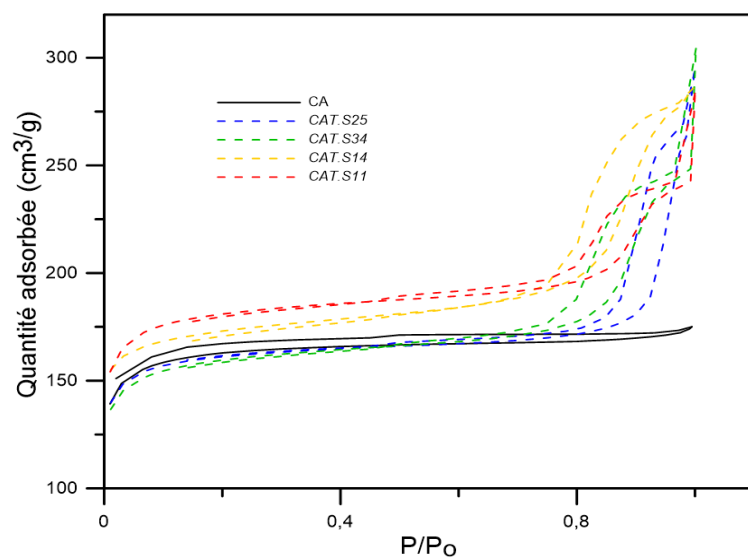


Figure B-29. Isothermes d'adsorption/désorption N₂ des catalyseurs CAT.SX

B.8 Conclusion

Au terme de cette partie, il a été montré que des matériaux de type CA-TiO₂ peuvent être obtenus en imprégnant du TiO₂ sur un support carboné issus de deux biomasses tropicales à savoir le bois d'eucalyptus (BE) et les coques de noix de karité (CK).

Les deux biomasses ont été converties par la voie thermochimique en CA dont les propriétés sont influencées par les conditions de synthèse. En faisant varier ces conditions, il ressort que parmi les paramètres de synthèse, ceux qui influencent le plus significativement les propriétés d'adsorption du CA sont la température de pyrolyse et la vitesse de chauffe. Les deux agents chimiques que sont le KOH et l'H₃PO₄, utilisés pour l'activation, permettent tous les deux d'obtenir des CA principalement microporeux, qui développent des surfaces spécifiques importantes comparables à ceux trouvés dans la littérature. Cependant, le CA obtenu à base de la biomasse CK activée au KOH et pyrolysée à 800°C a présenté la texture poreuse la plus élevée, avec la présence en surface des macropores, pouvant faciliter la fixation des NPs-TiO₂. C'est ce dernier qui a été sélectionné pour être associé au TiO₂ suivant plusieurs voies d'imprégnation.

L'imprégnation du CA avec des NPs-TiO₂ contenues dans un sol commercial permet d'obtenir des matériaux composites avec plusieurs teneurs en TiO₂ (*CAT.SX*), avec des NPs localisées sur les surfaces externes du support CA, ce qui permet de sauvegarder, voire d'améliorer la texture poreuse et les surfaces spécifiques sur les matériaux composites obtenus, avec la formation d'une mésoporosité additionnelle. La seconde voie d'obtention des matériaux CA-TiO₂ a consisté à imprégner le CA avec un gel de TiO₂. Les matériaux composites obtenus (*CAT.GX*) présentent eux par contre une structure poreuse dégradée et des surfaces spécifiques réduites de façon significative. Ce qui est vraisemblablement due à la nature liquide du gel qui pénètre facilement la porosité interne du CA pour se transformer en TiO₂ et obstruer une partie des pores de petites tailles. En imprégnant directement la biomasse avec les NPs-TiO₂ avant le processus de carbonisation, une troisième famille de matériaux a été obtenue (*CAT.SBX*). Ces matériaux présentent une structure caractérisée par des agrégats de NPs-TiO₂ enchevêtrés dans la matrice du support CA, ce qui engendre de faibles surfaces spécifiques et une texture poreuse moins développée.

Ainsi, des trois familles de matériaux, les matériaux *CAT.SX* se distinguent par leur meilleures surfaces spécifiques (jusqu'à 609 m².g⁻¹) et leurs structures poreuses plus développées. Ces paramètres sont susceptibles d'influencer les propriétés photocatalytiques auxquelles sont destinés ces matériaux. Egalement, les différences observées entre les familles

au niveau des microstructures des NPs-TiO₂, peuvent jouer un rôle déterminant pour leurs capacités à dépolluer l'eau. Des tests de dégradation photocatalytique du phénol sont présentés dans la suite de l'étude pour vérifier ces hypothèses.

Partie C. Etude des performances des catalyseurs CA-TiO₂ : adsorption et photodégradation du phénol en milieu aqueux

C.1 Introduction

Trois familles de matériaux CA-TiO₂ ont été élaborées dans cette étude en vue de leur utilisation comme catalyseurs pour la dépollution de l'eau. Les données issues de leur caractérisation structurale et texturale ont été présentées dans la Partie B. Les résultats obtenus montrent qu'en fonction des familles, il peut exister des différences significatives en termes de propriétés de texture et de structure du matériau obtenu. Les matériaux *CAT.SX* ont montré des caractéristiques particulièrement intéressantes en termes de structure poreuse, de surfaces spécifiques et de localisation des NPs-TiO₂ sur les surfaces externes du support carboné. Ces paramètres sont susceptibles de jouer un rôle important sur la capacité des matériaux hybrides à assurer la double fonction adsorption/photodégradation vis-à-vis des polluants organiques.

Dans cette partie, l'objectif recherché est de tester les différents matériaux composites sur la molécule de phénol retenue comme molécule modèle. Les avantages liés à l'utilisation de cette molécule pour les essais réalisés seront présentés dans cette partie. Les performances des matériaux CA-TiO₂ sont alors évaluées sur l'élimination de ce polluant « biorécalcitrant » en solution aqueuse, par adsorption et/ou photocatalyse sous lumière UV artificielle contrôlée. Un flux constant d'irradiation UV est imposé aux solutions « modèles » contenant les matériaux CA-TiO₂, ce qui permet d'étudier les performances des matériaux. A terme, ces matériaux seront utilisés dans des conditions plus complexes en milieu réel (irradiation solaire fluctuante, effluents industriels de compositions complexes). Le dispositif expérimental mis en place permet de mettre en contact pendant une durée déterminée, des solutions polluées de phénol et les matériaux hybrides issus des différentes voies de synthèse.

Avec les lampes éteintes, la disparition du polluant en phase aqueuse permet d'étudier la capacité des matériaux à dépolluer le milieu par simple absorption. L'étude des cinétiques d'adsorption du polluant a été réalisée, et les isothermes qui traduisent l'équilibre entre la quantité de polluant adsorbée sur le matériau et la concentration résiduelle restée en solution,

ont été tracées. Lorsque les lampes sont allumées, les mécanismes de photodégradation viennent s'ajouter aux mécanismes d'adsorption du polluant. La disparition du polluant dans la solution est cette fois provoquée par l'action combinée des deux phénomènes. La comparaison entre les cinétiques de disparition du polluant respectivement en présence et en absence de lumière a pour objectif d'évaluer qualitativement la contribution de la photodégradation dans le processus global de dépollution.

Dans cette partie du manuscrit, le dispositif expérimental est décrit dans un premier temps, ainsi que les techniques d'analyses utilisées pour suivre la concentration du polluant dans les solutions traitées. Ensuite, les isothermes d'adsorption sont décrites et une discussion est menée sur l'influence de la fixation du TiO_2 sur les propriétés d'adsorption du matériau composite par rapport au CA non imprégné et au TiO_2 pur. Enfin, les activités de photodégradation sont évaluées et comparées en fonction des voies de synthèse et des teneurs en TiO_2 des différents matériaux. La finalité recherchée est d'identifier les matériaux qui présentent le meilleur compromis adsorption/photocatalyse et qui conduisent à une meilleure performance lors d'une opération de dépollution.

C.2 Protocole expérimental

Le dispositif expérimental des tests d'adsorption et de photocatalyse est détaillé dans un premier temps. Ensuite sont présentées les procédures mises en œuvre pour effectuer les expériences d'adsorption et de photocatalyse du polluant cible utilisé : le phénol.

C.2.1 Banc d'expérimentation

Les expériences de photocatalyse sont réalisées sous rayonnement UV de laboratoire. L'objectif est de maîtriser les conditions d'irradiation qui sont un préalable à la mise sur pied de futurs systèmes réels fonctionnant sous irradiation solaire.

Le dispositif expérimental est constitué d'un caisson et d'une source UV. Le caisson (Figure C-1.a) est une enceinte dans laquelle sont isolées les solutions traitées contenues dans des béchers, permettant de maintenir des conditions constantes de température et d'irradiations.

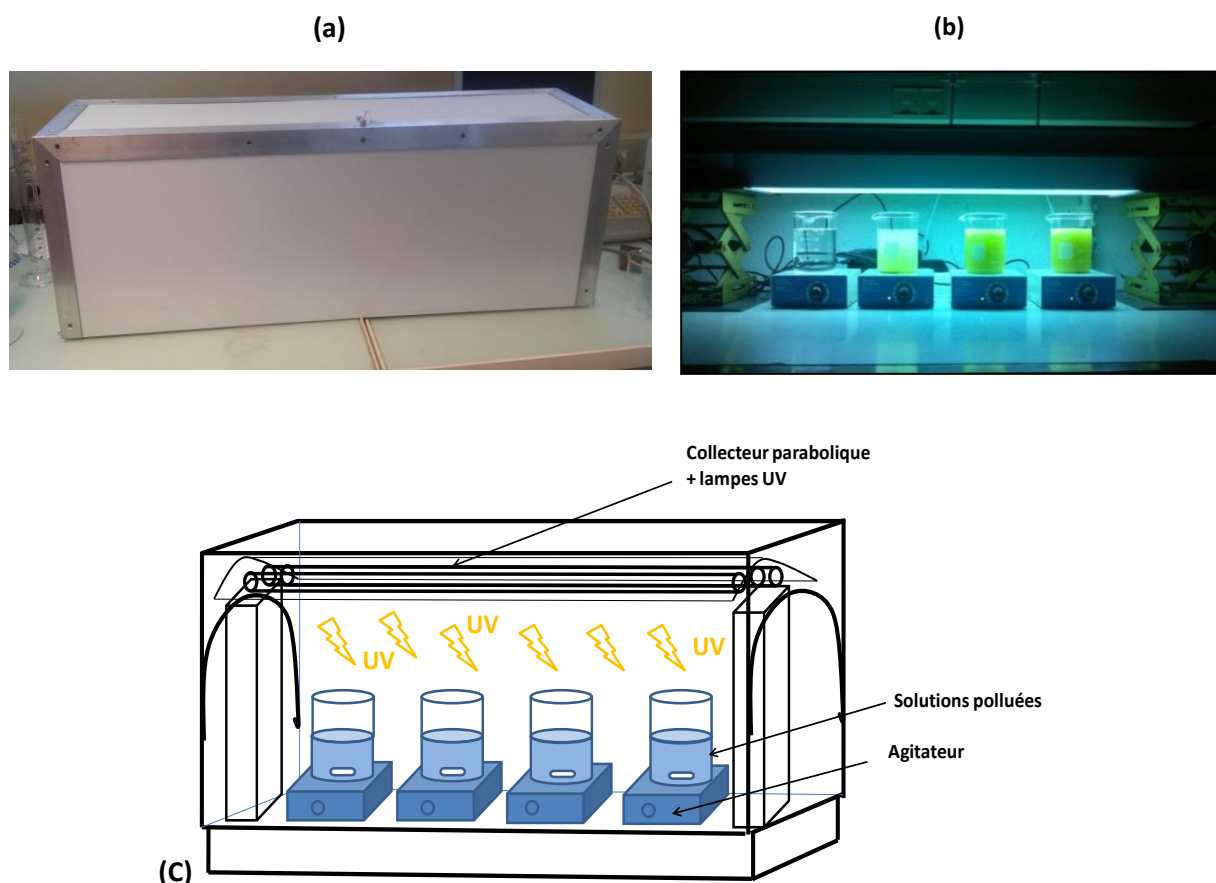


Figure C-1. Banc d'adsorption et de photocatalyse (a) vue extérieure (b) béchers sous irradiation UV (c) représentation schématisée

Les tests d'adsorption et de photocatalyse ont été réalisés dans cette enceinte – les premiers dans l'obscurité et les seconds sous irradiation UV. L'irradiation UV est assurée par 03 tubes

néon VL-330.BL (30W et 90 cm de long chacun), le tout fixé sur un dispositif permettant de régler la distance lampe/surface des béchers et ainsi de contrôler la densité de flux UV à la surface des solutions traitées. Le spectre d'émission des lampes est centré à 365 nm sur une plage de longueur d'ondes comprises entre 300 et 400 nm. D'autres types de lampes existent dans la littérature (lampes à arcs, à incandescence et lasers) [62] mais les lampes fluorescentes (celui au néon notamment) sont les plus utilisées notamment de par leur faible coût et leur émission limitée de chaleur.

Les lampes permettent d'atteindre des densités de flux variant de 0 à 40 W/m² en fonction de la position de la lampe. La densité de flux UV ainsi utilisée en laboratoire est dans le même ordre de grandeur que la puissance UV solaire enregistrée en période d'été dans les zones de climat tempéré. Le profil typique d'ensoleillement dans la ville de Perpignan au cours d'une journée au mois de juillet est présenté en (Annexe C-1). Les conditions expérimentales d'irradiation appliquées au niveau du laboratoire peuvent donc être considérées relativement proches des conditions d'irradiations solaires réelles.

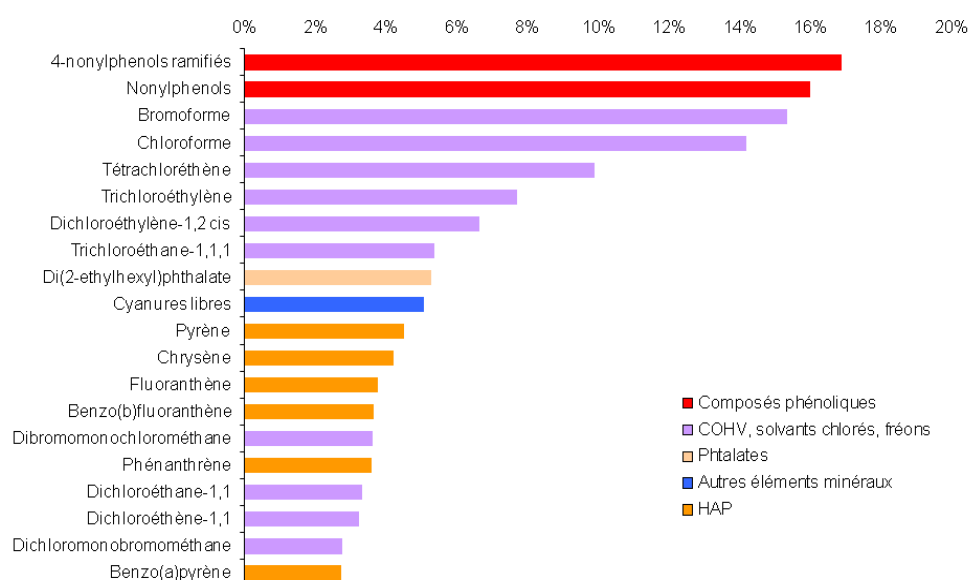
La densité de flux de la lumière est mesurée par un radiomètre (Lutron Electronic Enterprise) doté d'un capteur calibré à 365 nm.

Afin d'assurer une irradiation uniforme, un collecteur parabolique est placé en arrière des lampes (Figure C-1.c) afin de réfléchir de manière homogène la lumière incidente venant de la source. Cette géométrie permet de collecter à la fois la lumière diffuse et directe [42,191]. La température de la salle dans laquelle se trouve le dispositif varie très peu (20°C ± 3°C), maintenue par un système de régulation d'air. Ceci est important car les mécanismes d'adsorption sont susceptibles d'être influencés par les variations importantes de température. L'avantage de ce dispositif a été de pouvoir réaliser à la fois des expériences de photocatalyse et d'adsorption, les lampes étant allumées pour le premier cas et gardées éteintes pour le second.

C.2.2 Le polluant : le phénol

Le phénol a été choisi comme polluant modèle pour évaluer les capacités d'adsorption et de photocatalyse des matériaux. Le phénol est un composé qui se classe dans la famille des « biorécalcitrants ». Il est très utilisé pour évaluer l'efficacité de nouveaux catalyseurs ou encore de techniques nouvelles de dépollution [14,47,156], notamment vis-à-vis des polluants émergents. De nombreuses molécules organiques dérivées du phénol se retrouvent à des concentrations anormalement élevées dans les effluents issus de plusieurs types d'industries.

Ces dernières sont principalement représentées par les industries du plastique, la papeterie, la métallurgie, la peinture et la pharmacie [47,192]. Aussi, parmi les micropolluants organiques retrouvés dans les eaux souterraines françaises, les composés phénoliques sont les plus représentés (Figure C-2). Dans les pays en voie de développement de l'Afrique subsaharienne, des études montrent que les composés phénoliques se retrouvent parmi les principaux polluants trouvés à des concentrations anormalement élevées dans les eaux. Ces dernières sont contaminées par les activités agricoles qui déversent des quantités importantes de pesticides dans la nature [32,33]. L'activité croissante des PME dans ces pays est aussi à l'origine de la contamination des ressources naturelles. Les tanneries par exemple dans les pays de l'Afrique de l'ouest génèrent de volumes importants d'effluents contaminés par les colorants de nature aromatique [32].



<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/>

Figure C-2. Pourcentage des micropolluants, dans les eaux souterraines françaises en 2011 (hors métaux, métalloïde et fluor). Les composés phénoliques sont les plus représentés.

De par sa structure de base, le phénol constitue une molécule modèle représentative de l'ensemble des composés aromatiques. En règle générale, la substitution (par d'autres groupements) des atomes d'hydrogène du cycle phénol de base n'influence pas de manière significative la résistance à la rupture des noyaux aromatiques des composés phénoliques dérivés correspondant. En d'autres termes, lorsqu'un procédé est efficace face au phénol, les résultats sont à priori transposables à de nombreux dérivés phénoliques. Par ailleurs, le phénol est très peu sensible à la photolyse sous l'effet de l'UV, ce qui fait de lui un polluant modèle intéressant pour les tests de photocatalyse hétérogène [193,194].

La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée dans la littérature [134,195–197]. Il est aujourd’hui établi que l’attaque de la molécule de phénol, par des radicaux OH^\bullet , conduit à l’hydroxylation du cycle aromatique et à la formation de composés intermédiaires dont les plus cités sont : le benzoquinone, le résorcinol, l’hydroquinone et le catéchol. Ces différents composés correspondent à l’hydroxylation du phénol en position para, ortho ou méta du groupement OH du phénol (Figure C-3.c.d.e.).

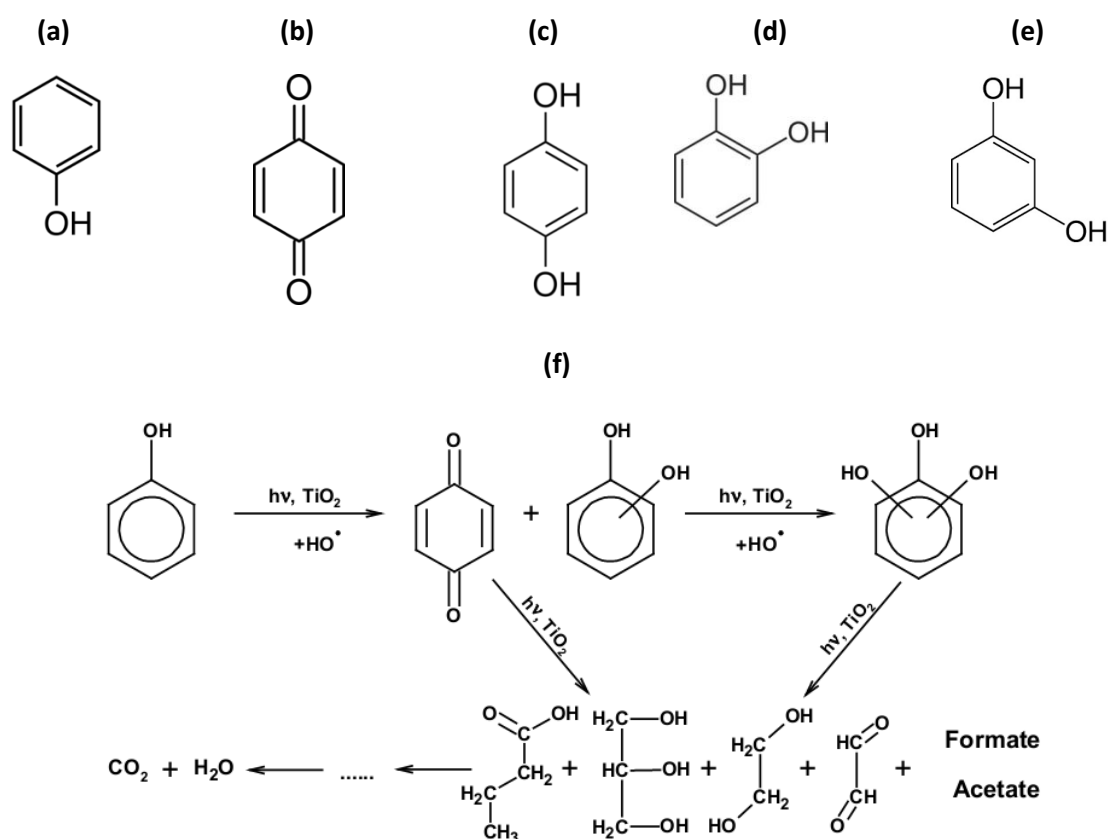


Figure C-3. Formules chimiques du (a) phénol, et des intermédiaires de dégradation (b) p-benzoquinone (c) hydroquinone (d) catéchol (e) résorcinol ; (f) Schéma simplifié des mécanismes de dégradation du phénol selon Sobczyński *et al.* [194]

L’attaque préférentielle en position ortho et para du noyau favorise l’apparition de l’hydroquinone et du catéchol par rapport au résorcinol (attaque en position C3) qui se retrouve sous forme de trace dans les milieux réactionnels [194]. Le suivi de la concentration de ces différents intermédiaires en parallèle avec la disparition du phénol initial est couramment rapporté dans la littérature [19,196], et ne fait pas partie des objectifs de cette étude.

Pour les différentes expériences réalisées dans cette étude, les solutions de phénol ont été obtenues par dilution d'une solution mère de concentration 1000 mg/L. cette dernière est préalablement préparée à partir de cristaux anhydres de phénol fournis par *Sigma Aldrich* (99.9% de pureté). Les dilutions ont été effectuées avec de l'eau distillée puis déionisée dans un appareil milli Q. Aucun ajustement de pH n'a été effectué pour éviter l'ajout d'éléments chimiques susceptibles de faire compétition avec le phénol. Les valeurs régulièrement mesurées au cours des expériences varient entre 4,5 et 7 unités de pH. Il est rapporté que la variation de pH dans cette plage de mesure influence peu le processus d'adsorption et de photocatalyse des composés phénoliques sur les matériaux de type CA-TiO₂[56,85,198].

C.2.3 Mode opératoire des expériences d'adsorption et de photocatalyse.

Dans un premier temps, le mode opératoire mis sur pied a pour but de suivre expérimentalement la vitesse d'élimination du polluant en phase liquide, par simple adsorption d'une part (en absence du rayonnement UV) et par photocatalyse d'autre part (en présence du rayonnement UV). Dans un deuxième temps, il a permis de réaliser des isothermes à partir des données issues des équilibres atteints au cours des expériences d'adsorption.

C.2.3.1 Détermination expérimentale des vitesses d'adsorption et des cinétiques de photocatalyse

C.2.3.1.1 Procédures expérimentales

Pour une expérience type de photocatalyse, 1 g de matériau (CA, CA-TiO₂ ou TiO₂) – de 141 ± 70 μm de granulométrie pour les matériaux composites et le CA - est introduit dans un bécher de 250 mL contenant 100 mL de solution de phénol à une concentration de 100 mg/L. L'utilisation des concentrations moins élevées en polluant conduit à une élimination quasi-totale du polluant par simple adsorption, ce qui ne permet pas d'évaluer l'apport des phénomènes de photodégradation dans le processus global de disparition du polluant en solution. Cette concentration a donc été choisie afin que les deux phénomènes étudiés puissent être suivis expérimentalement. Par ailleurs ce niveau de pollution peut se retrouver dans les effluents industriels[47,85].

Le bécher contenant la suspension (solution polluée + matériau) est placé sur un agitateur magnétique disposé dans l'enceinte présentée à la Figure C-1, dont la capacité permet de contenir plusieurs béchers (Figure C-1.b). L'agitation magnétique assure

l'homogénéisation de la solution tout au long de l'expérience. Pendant toute la durée de l'expérience, chaque bécher est recouvert d'une plaque à base de polyméthacrylate de méthyl (PMMA) afin de limiter l'évaporation de la suspension traitée. Le PMMA utilisé correspond à une qualité spécifiquement traitée et présente l'avantage d'être transparent à 90 % sur la plage spectrale UV. La température ambiante est maintenue à $\sim 20 \pm 3^\circ\text{C}$ tout au long des expériences.

Les expériences d'adsorption s'effectuent en absence d'irradiation, condition dans laquelle le polluant s'adsorbe sur le matériau sans être dégradé. En revanche lorsque les lampes sont allumées, la lumière UV est supposée activer le TiO_2 présent dans les matériaux composites, pour initier les réactions de dégradation du polluant. Pour certaines expériences, des phases alternées successives de lampes éteintes puis allumées ont été réalisées afin de découpler les étapes d'adsorption et de photodégradation. A des intervalles de temps donnés, des volumes de ~ 2 mL de la suspension sont prélevés puis les particules en suspension sont séparées à l'aide des filtres seringue (diamètre de pores : $0,45\mu\text{m}$). Ce dernier est constitué de 05 membranes superposées (Annexe C-1) et est généralement utilisé en chromatographie pour la filtration solide/liquide en milieu aqueux. Grace à ces filtres, des particules de tailles submicrométriques sont totalement éliminées des volumes prélevés.

La concentration résiduelle en phénol est déterminée par spectroscopie UV-Visible d'absorption moléculaire, avec un appareil à double faisceau de marque *Shimadzu UV-1601-Japan*. La lecture de l'absorbance s'effectue à la longueur d'onde 270 nm, correspondant au pic d'adsorption du phénol (Annexe C-2).

C.2.3.1.2 Expression des résultats

L'absorbance lue au spectrophotomètre permet de déterminer la concentration en phénol à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement tracée (Annexe C-2). A un moment t donné de la réaction, la concentration (C_t) est mesurée. La valeur obtenue représente une concentration résiduelle par rapport à la concentration initiale C_o au début de la réaction. Ce qui correspond à un taux d'abattement (R) du polluant déterminé par l'Equation C-1.

$$R = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100 \quad \text{Équation C-1}$$

Avec C_t et C_o en mg.L^{-1} et R en %

La valeur de R correspond à un taux d'élimination du polluant suite à l'adsorption, à la photodégradation ou au couplage de ces deux phénomènes.

Pour les expériences d'adsorption, les matériaux sont considérés comme des adsorbants et R renvoie à la quantité de polluant adsorbé sur le matériau. La capacité d'adsorption (q_t) d'un matériau donné (CA, TiO₂ ou composite CA-TiO₂) se définit comme la quantité de polluant adsorbée (mg) par unité de masse du matériau (g). A un moment t de la réaction, q_t se calcule par la formule de l'Équation C-2.

$$q_t = \frac{V(C_t - C_o)}{m_{CA}} \cdot 100 \quad \text{Équation C-2}$$

Avec V (L) le volume de la solution traitée, m_{CA} (mg) la masse du catalyseur

Les courbes de vitesse d'adsorption et de cinétiques de photocatalyse du polluant sont représentées par $\frac{C_t}{C_o} = f(t)$, C_t/C_o représentant la concentration réduite normalisée par rapport à la concentration initiale.

Des tests à blanc réalisés en absence du catalyseur ont permis d'étudier la photolyse du phénol. La stabilité du polluant a été également évaluée sur des expériences sans catalyseur et sans lumière UV.

C.2.3.2 Détermination des isothermes d'adsorption du phénol

Après avoir décrit les procédures d'obtention des courbes de cinétiques, cette section présente la méthodologie mise en place pour obtenir les isothermes d'adsorption du phénol sur chaque matériau testé (en absence du rayonnement UV). Les courbes d'isotherme sont déterminées expérimentalement sur une série d'expériences conduisant à des états d'équilibre entre la quantité de polluant adsorbée sur le matériau et la concentration restante en solution.

Les isothermes peuvent être obtenues avec une série d'expériences qui permettent soit de balayer une plage de concentration initiales en phénol (C_o) tout en maintenant une teneur constante en adsorbant [47,99]; soit de varier la teneur en adsorbant avec une concentration en polluant gardée fixe [98,100,101]. La deuxième option a été retenue car elle permet d'avoir un maximum de points d'équilibre assez bien répartis dans la plage de concentration en polluant fixée (de 0 à 100 mg/L).

Pour obtenir l'isotherme d'un matériau donné, les expériences d'adsorption ont été réalisées avec des teneurs en matériau variant entre 0,1 et 8 mg/L, et une concentration initiale en phénol de 100 mg/L gardée fixe pour toutes les expériences. Pour chaque expérience d'adsorption, la concentration du polluant diminue dans le temps jusqu'à se stabiliser pour

atteindre une valeur d'équilibre notée C_e (Figure C-4.a). A ce moment d'équilibre, la quantité de polluant adsorbée sur le matériau (q_e) est calculée. L'ensemble des couples (q_e , C_e) obtenus sur les expériences d'adsorption représente les différents points constitutifs de la courbe d'isotherme d'adsorption (Figure C-4.b).

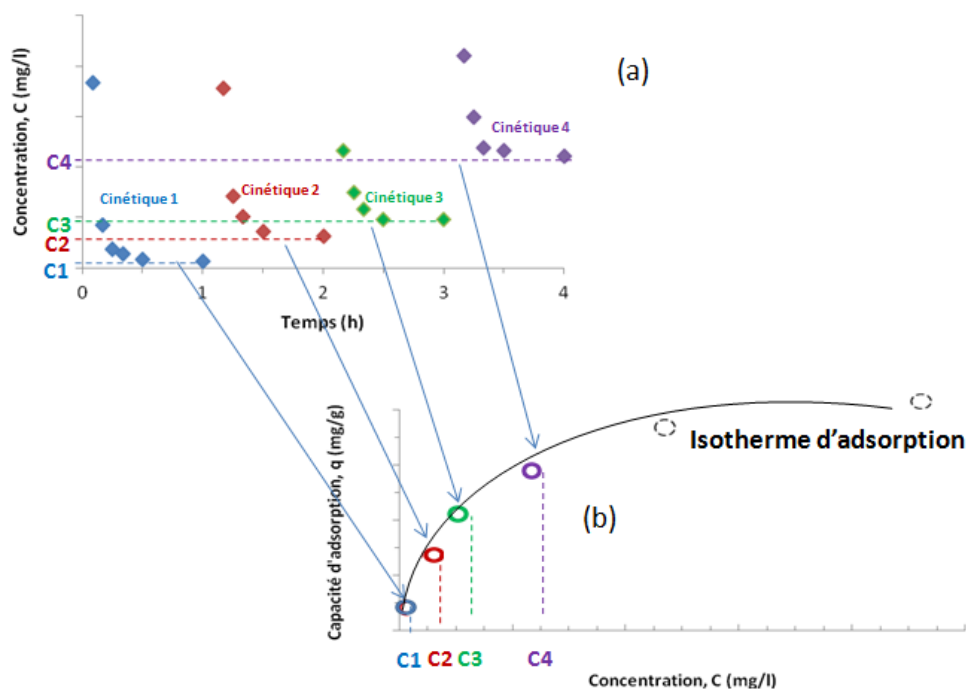


Figure C-4. Principe de détermination des courbes d'isothermes. (a) Utilisation des conditions d'équilibre d'adsorption indiquées par une concentration en phénol constante en fonction du temps pour (b) l'obtention des points d'isothermes.

Les isothermes ont été obtenues pour les matériaux issus des différentes familles et à différentes teneurs en TiO_2 . Ce sont des courbes spécifiques à chaque matériau vis-à-vis du phénol qui est adsorbé. D'un point de vue pratique, les courbes d'isotherme servent à déduire la capacité d'adsorption d'un matériau en équilibre avec une solution de phénol de concentration connue. Les données expérimentales d'isothermes ont été représentées avec les modèles d'isothermes de Langmuir et Freundlich, avec pour objectif d'obtenir des équations représentatives des propriétés d'adsorption. Ces équations d'isothermes seront par la suite utilisées pour simuler le comportement des matériaux composites au cours des expériences couplant adsorption et photocatalyse.

C.2.3.3 Evaluation de la stabilité mécanique des matériaux CA- TiO_2

L'évaluation de la stabilité mécanique a permis de vérifier si le TiO_2 des matériaux CA- TiO_2 reste associé au CA au cours des traitements photocatalytiques. Pour se faire, le matériau composite est maintenu pendant six heures sous agitation magnétique, dans des

conditions types de traitement correspondant à un matériau composite en suspension dans une solution polluée sous irradiation UV. Il est ensuite séché à l'étuve à 105 °C pendant 12h et la quantité de TiO_2 est déterminée par la méthode ATG décrite dans la Section B.5.6. La variation de la teneur en TiO_2 avant et après correspond à la quantité qui s'est « séparée » du matériau composite pour se retrouver en solution.

C.3 Isothermes d'adsorption

L'objectif de cette section est d'établir les capacités d'adsorption (sans lumière) des différents matériaux élaborés et de dégager les matériaux les plus performants d'un point de vue de l'adsorption. Des expériences préliminaires ont montré que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est de 2h.

Les isothermes des catalyseurs CA-TiO₂ sont présentées et comparées à l'isotherme du matériau de référence à savoir le CA pur (non imprégné de TiO₂). Afin de définir les conditions « optimales » de synthèse, les isothermes de catalyseurs de mêmes familles sont ensuite confrontées. Pour identifier la famille de matériau la plus performante, les isothermes d'adsorption des catalyseurs de compositions identiques (teneur en TiO₂) et issus de différentes familles, sont comparés.

Les incertitudes représentées sur les graphes ont été calculées en considérant les erreurs expérimentales et les erreurs théoriques (méthodes de détermination présentées en Annexe C-3).

C.3.1 Isothermes des matériaux composites *CAT.SX*

Les matériaux *CAT.SX* ont été obtenus par la voie 2 du diagramme de la Figure B-6, c'est-à-dire par imprégnation du CA avec du TiO₂ contenu dans un sol commercial. Des matériaux élaborés à différentes teneurs en TiO₂ ont été évalués, à savoir *CAT.S34*, *CAT.S25*, *CAT.S14* et *CAT.S11*. L'objectif est d'estimer l'influence de cette voie d'élaboration sur les propriétés d'adsorption (en absence de la lumière) du composite et plus particulièrement sur le CA après son association avec le TiO₂. L'effet de la composition (teneur en TiO₂) sur la capacité d'adsorption est également discuté.

Pour ce faire, la Figure C-5 présente les isothermes obtenues sur des échantillons de cette famille de composite, préparés à différentes teneurs en TiO₂ et sur le CA non imprégné.

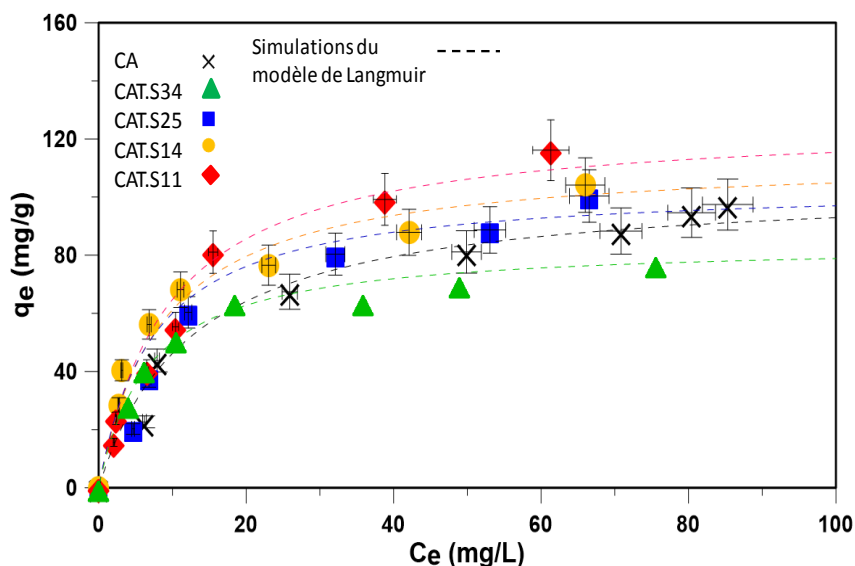


Figure C-5. Données expérimentales et simulées des isothermes d'adsorption du phénol par le CA et les catalyseurs *CAT.SX* élaborés respectivement à 34, 25, 14 et 11% de TiO_2 .

C.3.1.1 Influence de la teneur en TiO_2 sur la capacité d'adsorption du phénol

En comparant les isothermes des matériaux *CAT.S34*, *CAT.S25*, *CAT.S14* et *CAT.S11*, il ressort que la capacité d'adsorption du phénol augmente lorsque la teneur en TiO_2 diminue. Autrement dit, un matériau avec une forte teneur en CA présente une capacité d'adsorption plus importante. En effet, la présence du CA confère au catalyseur une grande surface spécifique (Tableau B-9) et une densité plus importante de sites chimiques spécifiques favorables à l'adsorption des polluants. En ce qui concerne le phénol, son adsorption sur les CA repose sur deux principaux mécanismes [47,86]:

- L'adsorption physique due à l'interaction entre le noyau phénolique et les électrons délocalisés (électrons π) des cycles aromatiques présents sur le CA ;
- L'adsorption chimique à travers la formation des liaisons esters ou phénoxy ($-\text{O}-\text{O}-$) entre les groupements OH du phénol et les fonctions carboxyliques susceptibles de se trouver sur le CA.

Les grandes surfaces développées sur le CA augmentent le nombre de ces sites, justifiant ainsi la forte capacité d'adsorption de ce composant du matériau composite.

En ce qui concerne le TiO_2 , les fonctions oxydes qui se trouvent sur ses surfaces [23] peuvent intervenir dans le processus d'adsorption chimique, ajouté aux interactions physiques avec le polluant. En revanche, les surfaces qu'il développe sont faibles et ne lui permettent pas de disposer d'un grand nombre de sites d'adsorption comme sur le CA.

La contribution du TiO_2 au processus global d'adsorption du matériau CA- TiO_2 est donc très faible comparée à celle du CA. Ces résultats sont comparables à ceux des équipes de recherche respectives de Li et Liu [126,135] qui montrent que les capacités d'adsorption des matériaux CA- TiO_2 vis-à-vis du phénol et du méthyle orange, augmentent inversement avec la quantité de TiO_2 . Ce qui d'après leurs études est principalement due aux surfaces spécifiques plus importantes sur des matériaux à faibles teneurs en TiO_2 .

Les matériaux *CAT.SX* présentent donc des capacités d'adsorption essentiellement attribuées au CA. Cependant, parmi les deux mécanismes d'adsorption à savoir l'adsorption « physique » et l'adsorption « chimique », il est intéressant de définir lequel est prépondérant avec ces matériaux.

En considérant l'hypothèse selon laquelle l'adsorption est plutôt de nature chimique notamment sur les groupements hydroxyle, la capacité d'adsorption des matériaux devrait être influencée par le pH. En effet en fonction du pH du milieu, les groupements hydroxyles du CA peuvent se présenter sous leurs états protonés ($-\text{OH}$ or $-\text{OH}_2^+$) ou déprotonés ($-\text{O}^-$) et exercer une force d'attraction ou de répulsion électrostatique vis-à-vis du phénol. Ces différents états déterminent notamment la densité des groupements acides et basiques, ainsi que les points de charge nulle des différents matériaux (Tableau B-12). Dans la présente étude, la plage de pH balayé par les solutions traitées (4,5 – 7) est sensiblement supérieure au point de charge nulle (pH_{pcn}) des matériaux *CAT.SX*. Dans ces conditions ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$), la surface des matériaux est globalement chargée négativement et une fraction importante du phénol se retrouve sous forme d'ions phénoates ($\text{pK}_a \sim 4,5$) [198]. Théoriquement de ce point de vue, l'effet répulsif entre les ions phénolates chargés négativement et les sites de surface dont la charge globale est négative devrait conduire à des capacités d'adsorption médiocres. Par contre, les bonnes capacités d'adsorption présentées par les matériaux hybrides montrent que le phénol est adsorbé autrement que par ce type d'interactions chimiques. Autrement dit, leur capacité d'adsorption est principalement causée par les interactions physiques de type van der Waals entre les noyaux aromatiques des molécules de phénol et les cycles aromatiques du CA impliquant les électrons π délocalisés. Ces résultats corroborent avec ceux d'autres études qui ont montré la prépondérance du mécanisme d'adsorption « physique » des composés phénoliques (acides faibles) sur les charbons actifs dérivés de biomasse [85,86].

C.3.1.2 Comparaison des capacités d'adsorption du CA et des matériaux composites

CAT.SX

Ce paragraphe porte sur l'effet de la fixation du TiO_2 au CA, sur la capacité d'adsorption des matériaux composites obtenus.

Comme précédemment relevé en Partie B, les capacités d'adsorption obtenues avec le CA sont comparables à ceux des CA obtenus à partir d'autres sources de biomasses [166,199]. Une comparaison avec les matériaux *CAT.SX* révèle une meilleure capacité d'adsorption de *CAT.S25*, *CAT.S14* et *CAT.S11* par rapport au CA non imprégné (Figure C-5). En guise d'exemple le matériau *CAT.S11* atteint des capacités d'adsorption de l'ordre de 120 mg/g contre environ 100 mg/g pour le CA non imprégné à des concentrations d'équilibre en solution relativement équivalentes.

Ces résultats présentent une certaine originalité car les travaux de littérature ont le plus souvent mis en évidence une baisse de la capacité d'adsorption suite à la fixation des NPs- TiO_2 , que les différents auteurs associent à la diminution des surfaces spécifiques [14,19,136]. L'obstruction de la porosité par les NPs- TiO_2 est aussi une cause de la baisse des surfaces spécifiques [14]. En revanche, en ce qui concerne les matériaux *CAT.SX* élaborés dans la présente étude, l'étendue des surfaces spécifiques (Tableau B-12) est sensiblement augmentée après imprégnation des NPs- TiO_2 . Cette augmentation est ensuite à l'origine des meilleures capacités d'adsorption de certains catalyseurs *CAT.SX* par rapport au CA de départ.

L'amélioration des capacités d'adsorption est probablement causée par les modifications observées au niveau de la structure poreuse des matériaux, évoquées dans la Section B.7.3.5. En effet, alors que le CA simple a présenté une structure essentiellement microporeuse, les matériaux *CAT.SX* ont quant à eux développés des mésopores qui se sont ajoutés aux micropores initialement présents sur le CA. Ces modifications apportées au niveau du réseau surface/porosité s'expliquent par le traitement thermique de recuit appliqué aux matériaux *CAT.SX* à la fin de leur processus d'élaboration. Pendant ce traitement, la porosité additionnelle est générée suite à la gazéification des atomes de carbone à la surface du CA, catalysée par la présence d'oxygène (première étape de recuit sous air) et probablement par l'acidité conférée aux surfaces des matériaux par le sol de TiO_2 .

En solution, le diamètre moyen de la molécule de phénol (environ 1,8 nm) lui permet de s'adsorber plus facilement dans les mésopores [85,200]. Les phénomènes de diffusion permettent ensuite la migration vers les pores de diamètres plus petits (micropores) où se trouve la grande partie des surfaces d'adsorption. Notons par ailleurs que pendant le

processus d'imprégnation du TiO₂, la taille des NPs-TiO₂ contenues dans le sol commercial les empêche d'atteindre des pores de tailles trop petits du CA, préservant ainsi la structure poreuse de ce dernier. Cela a permis d'enregistrer chez les matériaux *CAT.SX* des capacités d'adsorption du phénol comparables à celles des matériaux carbonés trouvés dans la littérature, et obtenus à partir des biomasses [47,166]. Cette étude permet de montrer qu'il est possible d'associer du TiO₂ au CA pour lui conférer une propriété photocatalytique supplémentaire, sans altérer sa capacité d'adsorption initiale.

C.3.1.3 Modélisation des résultats expérimentaux d'isothermes d'adsorption du phénol

Les théories des mécanismes d'adsorption sur les matériaux peuvent aussi être étudiées avec la modélisation des isothermes. Les modèles de Langmuir et de Freundlich (Cf. section A.5.1.1) qui sont parmi les plus cités en adsorption liquide, ont été utilisés. Les résultats obtenus font ressortir des coefficients de corrélation (R^2) significatifs pour les deux modèles (Tableau C-1).

Tableau C-1. Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich des matériaux *CAT.SX*

Catalyseurs	Paramètre du modèle de Langmuir			Paramètres du modèle Freundlich		
	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)	R^2	k_F (mg.g ⁻¹)(l.mg ⁻¹) ^{1/n}	n	R^2
AC	104,66	0,079	0,9759	20,655	1,455	0,9410
<i>CAT.S11</i>	136,38	0,065	0,9802	8,463	1,333	0,9503
<i>CAT.S14</i>	123,87	0,082	0,9531	8,203	1,560	0,9168
<i>CAT.S25</i>	117,05	0,091	0,9783	20,844	2,849	0,9613
<i>CAT.S34</i>	105,11	0,073	0,9563	25,234	1,432	0,9012

Même si les deux modèles reposent sur des hypothèses différentes, la double corrélation avec les données expérimentales n'est pas un cas isolé, plusieurs autres résultats de littératures ayant aboutis à des résultats similaires [47,200,201]. En effet, la théorie de Langmuir repose sur l'adsorption homogène en monocouche sur des sites de même type. Cela correspond probablement à l'adsorption physique sur les noyaux phénoliques tels qu'évoqué plus haut dans la Section C.3.1.1. Toutefois, l'énergie d'adsorption physique peut changer d'un site à un autre et justifier les corrélations non négligeables obtenues avec le modèle de Freundlich.

Il est cependant important de relever que les meilleures corrélations (R^2 les plus élevés) reviennent au modèle de Langmuir, celui de Freundlich conduisant à des coefficients R^2 légèrement moins favorables (0,9 , 0,91 et 0,94 respectivement pour les échantillons *CAT.S34*, *CAT.S14* et *CA*). Le modèle de Langmuir est alors plus représentatif du panel de matériaux à différentes compositions.

C.3.1.3.1 Expression de l'isotherme d'adsorption réduite à la quantité de charbon actif

Les propriétés d'adsorption des matériaux *CAT.SX* sont essentiellement attribuées à la fraction *CA* car les résultats montrent une baisse de leur capacité d'adsorption avec des teneurs en TiO_2 croissantes. Rappelons que l'expression de la capacité d'adsorption du composite (q_e) est donnée par l'Équation C-3 dont les paramètres calculés pour les différents composites sont présentés dans le Tableau C-1. Des capacités d'adsorption réduites ($q_{e,red}$), normalisées en tenant compte de la quantité de *CA* ont été obtenues en ramenant la capacité d'adsorption des matériaux composites (q_e) à la teneur en *CA*. Pour un matériau *CAT.SX* (X étant la teneur en TiO_2), la relation entre $q_{e,red}$ et q_e est donnée par l'Équation C-4.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Équation C-3}$$

$$q_{e(CAT.SX)} = (1 - X) \cdot q_{e,red(CAT.SX)} \quad \text{Équation C-4}$$

Avec C_e en mg.L^{-1} , $q_{e,red}$ et $q_{e(CAT.SX)}$ en mg.g^{-1} .

Le tracé des isothermes à partir des capacités d'adsorption ramené à la quantité de *CA* permet d'obtenir des isothermes réduites, présentées par la Figure C-6. L'isotherme réduite considère que le *CA* est la seule fraction de *CA-TiO₂*, responsable de l'adsorption du polluant. Le rapprochement des points d'isothermes réduites des matériaux *CAT.SX* à différentes teneurs en TiO_2 , montre effectivement que l'adsorption des polluants repose essentiellement sur le *CA*. Aussi, la position supérieure de ces isothermes réduites par rapport à l'isotherme du *CA* de référence (Figure C-6) indique une amélioration de la capacité d'adsorption pour tous les matériaux composites par rapport au *CA* initial en considérant une même masse de *CA*. Ceci confirme l'effet positif causé par le processus de fixation du TiO_2 sur le *CA*, sur la capacité d'adsorption des matériaux *CAT.SX*.

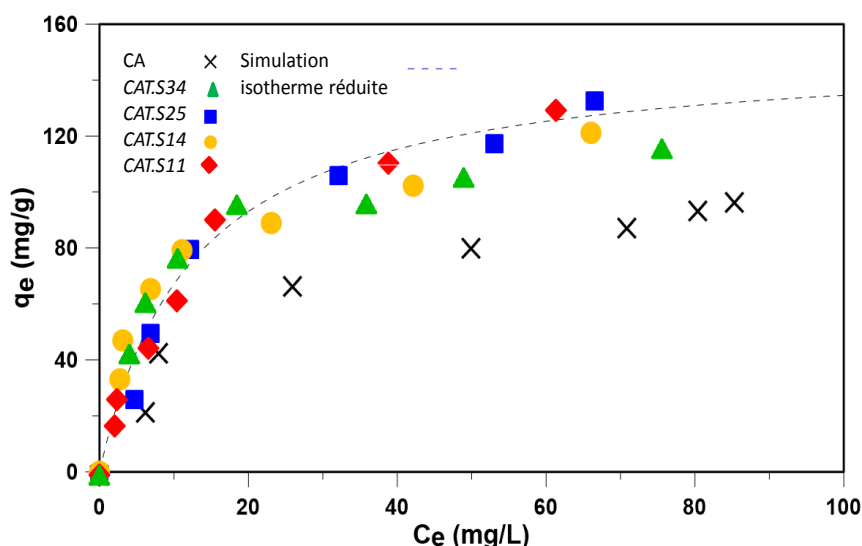


Figure C-6. isothermes réduites à la quantité de CA et courbe simulée après régression des isothermes réduites des composites *CAT.SX*.

La régression linéaire des isothermes expérimentales réduites permet d'obtenir une isotherme unique dont l'expression est donnée par l'Équation C-5. Cette isotherme réduite globale est applicable aux catalyseurs de différents teneurs en TiO_2 en introduisant le terme $(1-X)$.

$$\bar{q}_{e,red} = \frac{12,06.C_e}{1 + 0.0714C_e} \quad \text{Équation C-5}$$

A partir de l'expression de l'isotherme réduite ci-dessus (Équation C-5), il est donc possible de remonter aux isothermes des matériaux *CAT.SX* en appliquant l'Équation C-4 présentée plus haut. Les nouvelles valeurs calculées de K_L et q_{max} (Équation C-3) obtenues à partir de l'isotherme réduite et pour différents matériaux, sont présentées dans le Tableau C-2. Les valeurs de q_m sont proches de celles directement obtenues des isothermes « originelles » (directement issues des données expérimentales) et présentées dans le Tableau C-1.

Tableau C-2 : Paramètre K_L et q_{max} obtenus des isothermes réduites des matériaux *CAT.SX*

Catalyseur	Teneur TiO_2 (%)	$K_L(\text{L.mg}^{-1})$	$q_{max}(\text{mg.g}^{-1})$	R^2
<i>CAT.S11</i>	11	0,0714	150,32	0,961
<i>CAT.S14</i>	14	0.0714	145,26	0,958
<i>CAT.S25</i>	25	0.0714	126.68	0,952
<i>CAT.S34</i>	34	0.0714	111.47	0,942

La Figure C.7 présente pour différents matériaux *CAT.SX* les courbes simulées des isothermes dérivées de l'expression de l'isotherme réduite. Les courbes décrivent assez correctement les points expérimentaux, avec des valeurs de R^2 (Tableau C-2) qui restent significatives, bien que logiquement inférieures à celles du Tableau C-1. Les valeurs de K_L restent constantes car d'après l'Équation C-4, le facteur $(1-X)$ joue uniquement sur le paramètre q_{max} .

Ces résultats montrent que l'isotherme réduite est représentative de l'ensemble des matériaux et peut donc être utilisée au même titre que les isothermes « originelles » spécifiques de chaque matériau (qui tient compte du matériau dans sa globalité).

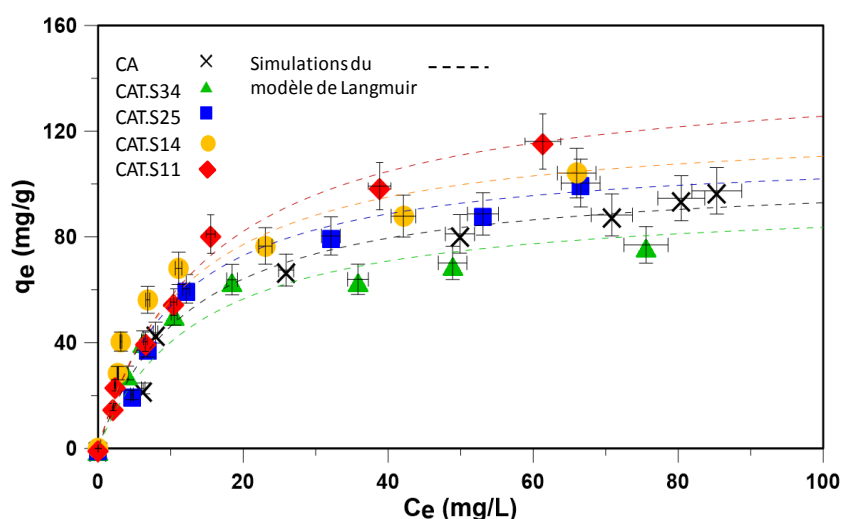


Figure C.7. Données expérimentales et simulées des isothermes d'adsorption du phénol par le CA et les matériaux *CAT.SX* élaborés à 34, 25, 14 et 11% de TiO_2 . Pour les matériaux composites, les données simulées sont dérivées de l'isotherme réduite

C.3.1.4 Conclusion partielle sur les isothermes des matériaux *CAT.SX*

En définitive, les capacités d'adsorption des matériaux *CAT.SX* vis-à-vis du phénol ne sont pas détériorées par rapport au CA non imprégné. Au contraire cette propriété est améliorée après la fixation du TiO_2 sur le CA. L'utilisation des NPs- TiO_2 préformées issues des sols commerciales (propriétés présentées au Tableau B-3) pour la synthèse des catalyseurs *CAT.SX* présente un certain nombre d'avantages. La taille de ces particules (20-40 nm) empêche celles-ci pénétrer les pores de petites dimensions préservant ainsi les surfaces d'adsorption et les volumes de pores. Dans la perspective d'utiliser ces matériaux en photocatalyse, les NPs- TiO_2 localisées à la surface extérieure du matériau sont susceptibles d'être plus accessibles au rayonnement UV, à l'origine des phénomènes de photodégradation.

La texture des matériaux *CAT.SX* sera évoquée à la suite de ce document en comparaison avec les performances des matériaux issus des autres familles.

C.3.2 Isothermes des matériaux *CAT.GX*

En rappel, les matériaux *CAT.GX* sont obtenus par infiltration du CA avec le gel de TiO_2 (voie 1 de la Figure B-6). Ce paragraphe présente les capacités d'adsorption de ces matériaux obtenus à différentes teneurs en TiO_2 (*CAT.G35*, *CAT.G46* et *CAT.G53*). Une comparaison est ensuite faite avec le CA simple. Comme précédemment pour les matériaux *CAT.SX*, l'objectif est d'estimer l'influence éventuelle de cette voie d'imprégnation du TiO_2 sur la capacité d'adsorption du CA.

C.3.2.1 Influence de la teneur en TiO_2 des matériaux *CAT.GX*

La Figure C-8 présente les isothermes d'adsorption à diverses teneurs en TiO_2 .

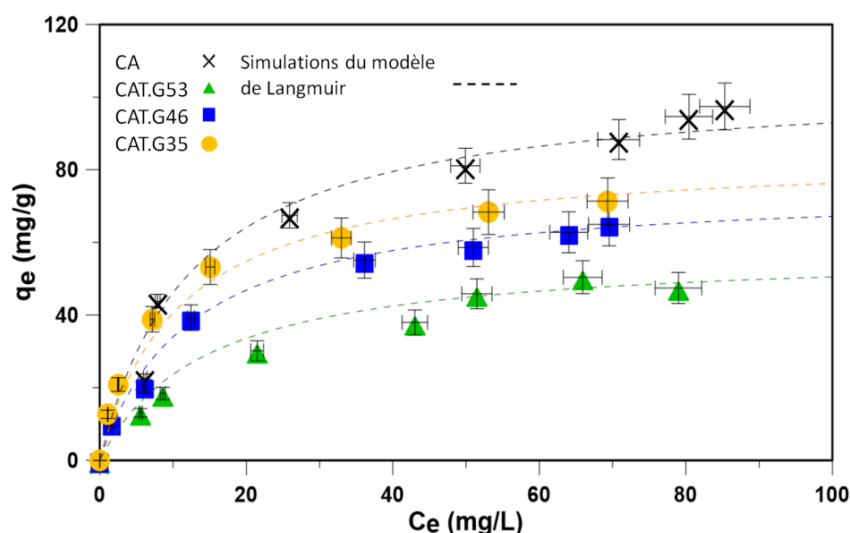


Figure C-8. Données expérimentales et simulées des isothermes d'adsorption du phénol par le CA et les catalyseurs *CAT.GX* élaborés à 35, 46 et 53% de TiO_2

Les courbes décrites mettent en évidence une forte influence de la teneur en TiO_2 sur la capacité d'adsorption des matériaux. Comme précédemment évoqué pour les matériaux *CAT.SX*, cela se justifie par la variation de la fraction de CA, principale responsable des propriétés d'adsorption des matériaux composites.

C.3.2.2 Comparaison des capacités d'adsorption du CA et des matériaux *CAT.GX*

La Figure C-8 montre que la capacité d'adsorption des matériaux *CAT.GX* est inférieure à celle du CA brut. Cela se traduit par ailleurs avec des valeurs plus faibles de q_{max} pour les composites de cette famille par rapport au CA brut avant imprégnation du TiO_2

(Tableau C-3). Ces résultats d'adsorption du phénol sont en accord avec les résultats obtenus sur l'azote gazeux (Figure B-27) qui ont montré une diminution significative de l'adsorption d' N_2 après fixation des NP-TiO₂ par voie sol gel. Ces analyses ont montré par ailleurs une baisse importante des surfaces spécifiques des matériaux *CAT.GX* par rapport au CA de référence, à savoir 571 m²/g de surface BET pour le CA contre 255 et 348 m²/g respectivement pour *CAT.G55* et *CAT.G35* (Tableau B-12).

Comme précédemment le traitement des résultats expérimentaux via la définition d'une isotherme réduite permet de regrouper les courbes. La réduction de la capacité d'adsorption est due à la quantité plus faible du CA des composites *CAT.GX* par rapport au CA de référence. La Figure C-9 montre que les isothermes réduites à la quantité de CA se rapprochent de l'isotherme du CA non imprégné TiO₂.

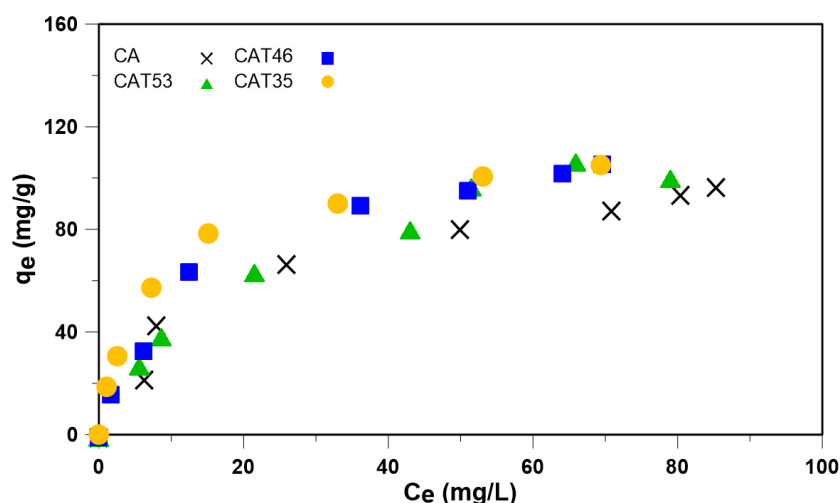


Figure C-9. Isotherme du CA de référence et isothermes réduites à la quantité de CA des matériaux *CAT.GX* élaborés à 35, 46 et 53 % de TiO₂

Il est également fort probable que la diminution de la capacité d'adsorption des composites *CAT.GX* (par rapport au CA de référence) soit la conséquence de l'infiltration des pores par le gel de TiO₂, à l'origine de la dégradation de la porosité. Cette infiltration peut avoir dégradé la porosité du CA et annulé l'effet bénéfique du traitement de recuit sur la capacité d'adsorption précédemment observé pour le cas des matériaux *CAT.SX*. Des résultats similaires sont également rapportés dans la littérature avec d'autres protocoles de synthèse de catalyseurs de type CA-TiO₂ par voie sol gel [19,129,136].

Comparé à l'imprégnation avec le sol de TiO₂ (composites *CAT.SX*), la fixation du TiO₂ par voie sol-gel dégrade la capacité d'adsorption du support CA. La préservation des capacités d'adsorption des matériaux de type CA-TiO₂ constitue en effet un défi majeur pour

leur mise en œuvre. Ces propriétés d'adsorption jouent un rôle important lors du processus de dégradation photocatalytique [13].

C.3.2.3 Modélisation des isothermes d'adsorption du phénol par les matériaux *CAT.GX*

Les paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich sont présentés dans le Tableau C-3. D'après les coefficients R^2 , le modèle de Langmuir décrit mieux les données expérimentales d'isothermes par rapport au modèle de Freundlich. Les discussions précédemment faites sur les matériaux *CAT.SX* (Section C.3.1.3) sont également valables pour les matériaux *CAT.GX*.

Tableau C-3. Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich des matériaux *CAT.GX*

Catalyseurs	Paramètre du modèle de Langmuir			Paramètres du modèle Freundlich		
	$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$			$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$		
	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	K_L (l.mg ⁻¹)	R^2	k_F (mg.g ⁻¹)(l.mg ⁻¹) ^{1/n}	n	R^2
CA	104,66	0,079	0,9759	20,655	1,455	0,9410
<i>CAT.G35</i>	84,82	0,092	0,9801	14,38	2,433	0,9532
<i>CAT.G46</i>	75,33	0,082	0,9942	8,912	2,053	0,9681
<i>CAT.G53</i>	57,78	0,069	0,9981	6,039	2,012	0,9784

C.3.3 Isothermes des matériaux *CAT.SBX*

Les matériaux *CAT.SBX* ont été obtenus par imprégnation directe de la biomasse avec des NPs-TiO₂ contenues dans le sol commercial. Ce paragraphe présente les isothermes d'adsorption de deux matériaux préparés par cette voie, à différentes teneurs en TiO₂ (21 et 37%). Une comparaison des capacités d'adsorption est faite entre ces matériaux et le CA de référence.

La Figure C-10 présente dans un même graphique les isothermes des matériaux *CAT.SB21* et *CAT.SB37* ainsi que celui du CA brut de référence. Le CA présente une capacité d'adsorption très nettement supérieure à celles des catalyseurs hybrides. Cela corrobore les résultats de caractérisation texturale (adsorption désorption N₂) montrant une porosité et une surface spécifique plus faible par rapport au CA brut (Tableau B-12).

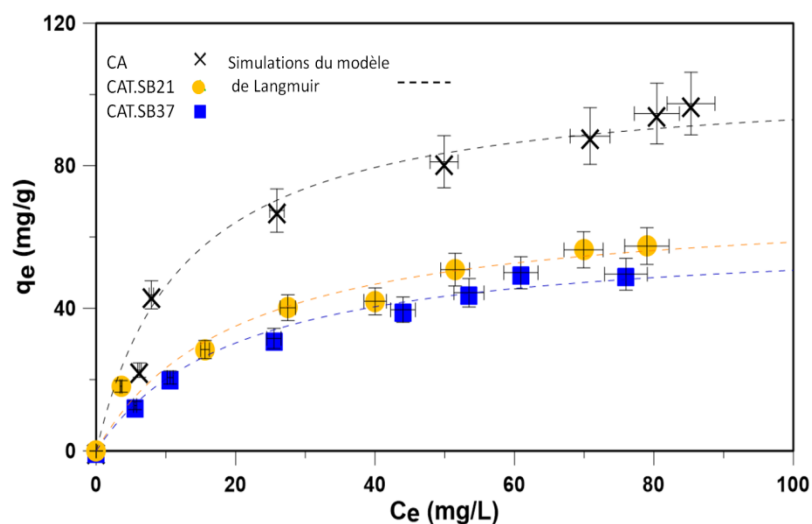


Figure C-10. Données expérimentales et simulées des isothermes d'adsorption du phénol par le CA et les catalyseurs *CAT.SBX* élaborés à 21 et 37% de TiO_2

Outre la quantité de CA plus faible dans les matériaux *CAT.SBX* (par rapport au CA de référence), les causes de leur faible capacité d'adsorption se trouvent également au niveau des modifications morphologiques et structurales apparues pendant le processus de synthèse. Lorsque la biomasse est directement imprégnée de NPs- TiO_2 , la présence de NPs- TiO_2 pendant les mécanismes de pyrolyse modifie la formation des surfaces développées, comme le montre les résultats obtenus : valeurs de S_{BET} 414 et 356 m^2/g pour *CAT.SB21* et *CAT.SB37* contre 571 m^2/g pour le CA brut. Il est également probable que la présence de TiO_2 modifie la formation des sites fonctionnels, créés pendant les transformations thermochimiques de la biomasse.

Les meilleures corrélations R^2 (Tableau C-4) obtenues avec le modèle d'isotherme de Langmuir suggèrent que le phénol s'adsorbe sur ces matériaux à travers des interactions physiques, sur des sites de niveau d'énergie similaire.

Tableau C-4. Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich des matériaux *CAT.GX*

Catalyseurs	Paramètre du modèle de Langmuir			Paramètres du modèle Freundlich		
	$q_e = \frac{q_{\text{max}} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$			$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$		
	$q_{\text{max}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L (\text{l} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$k_F (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{l} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$	n	R^2
CA	104,66	0,079	0,9759	20,655	1,455	0,9410
<i>CAT.SB37</i>	70,44	0,0494	0,9842	10,71	2,597	0,9852
<i>CAT.SB21</i>	61,05	0,0493	0,9672	6,792	1,927	0,9872

C.3.4 Analyse comparative des isothermes des matériaux composites CA-TiO₂ de différentes familles

Une comparaison objective des matériaux issus de différentes familles n'est possible que si on considère des échantillons avec des teneurs similaires en TiO₂ (ou des teneurs en TiO₂). C'est le cas des matériaux *CAT.S34*, *CAT.G35* et *CAT.SB37* dont les isothermes d'adsorption du phénol sont présentées sur le graphe de la Figure C-11.

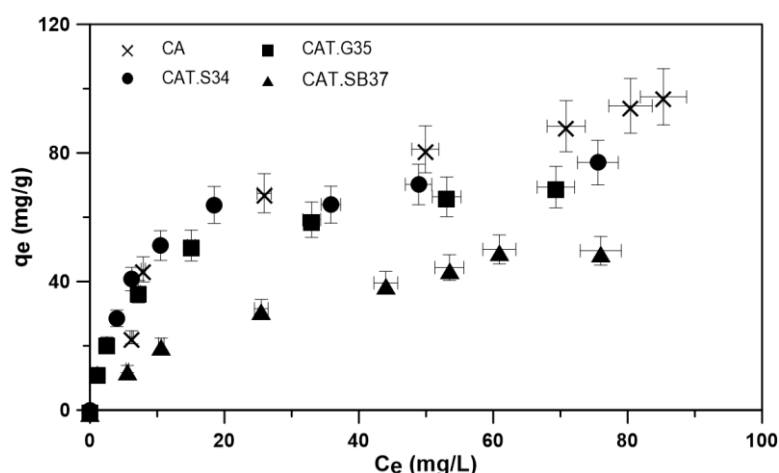


Figure C-11. Isothermes d'adsorption du phénol par les matériaux composites issus de différentes familles

CAT.S34 présente la capacité d'adsorption la plus élevée, qui se rapproche le plus de celle du CA brut. En revanche, la position remarquablement inférieure de l'isotherme du composite *CAT.SB37* par rapport au CA brut, confirme sa très faible capacité d'adsorption du polluant. Comparé aux matériaux obtenus à partir des deux premières voies de synthèse, les matériaux *CAT.SBX* présentent les plus fortes densités de groupement de surface aussi bien basiques qu'acides (Tableau B-12). Cette forte densité peut s'expliquer par le fait que ces matériaux ont été obtenus en une seule étape de pyrolyse au cours de laquelle le réseau carboné se forme au même moment que se fixent les NPs-TiO₂. En revanche, en plus de cette étape de pyrolyse, les matériaux composites issus des deux premières voies de synthèse passent par une étape supplémentaire de recuit qui probablement gazéifie et oxyde davantage les surfaces des matériaux pour les débarrasser d'une bonne partie de leurs groupements fonctionnels.

Comme présenté dans la Section C.3.1.1, il est fort probable que les groupements ne jouent pas un rôle positif dans l'adsorption du phénol. Au contraire leur présence jouerait un rôle « écran » empêchant aux molécules de phénol d'accéder aux véritables sites d'adsorption, représentés par les électrons délocalisés des liaisons π des cycles aromatiques des CA. Dans leur étude, Salame et Badosz [86] trouvent que la forte présence des groupements acides a

tendance à réduire la quantité de sites d'électrons délocalisés. Ce qui semble être le cas pour les matériaux *CAT.SBX* qui ont présenté une forte densité en groupements acides (0,862 et 0,797 mmol.g⁻¹ pour *CAT.SB37* et *CAT.SB21* respectivement)(Tableau B-12), pouvant justifier leur faible pouvoir adsorbant par comparaison avec les matériaux issus des autres familles.

Cependant, les formes quasi identiques des isothermes et les meilleures corrélations obtenues à chaque fois avec le modèle de Langmuir montrent qu'il existe des sites d'adsorption de mêmes types sur les matériaux composites (indépendamment de la voie d'élaboration) et sur le CA non imprégné de TiO₂. Des différences résideraient uniquement au niveau de la densité de ces sites d'adsorption sur les différents matériaux.

C.3.5 Conclusion partielle

En définitive, les résultats d'isothermes présentées sont globalement en accord avec les résultats obtenus de la caractérisation des différents matériaux (adsorption désorption N₂, MEB et quantification des fonctions de surface). Indépendamment de la voie de préparation, les données d'isothermes montrent que l'adsorption du phénol par les matériaux CA-TiO₂ se fait principalement par mécanisme physique sur la fraction CA des catalyseurs CA-TiO₂. La fraction TiO₂ présente de faibles surfaces spécifiques pauvres en sites d'adsorption, qui jouent un rôle négligeable sur le processus global d'adsorption du phénol. D'où la perte progressive de la capacité d'adsorption sur des matériaux à teneur de plus en plus élevée en TiO₂, notamment pour les matériaux *CAT.SX* (*CAT.S32* < *CAT.S25* < *CAT.S14* < *CAT.S11*). En comparant trois matériaux composites de teneurs proches en TiO₂ et issus des trois familles, il ressort que la capacité d'adsorption est directement liée à la surface spécifique développée. Ces résultats montrent que les différences d'adsorption entre ces catalyseurs sont essentiellement gouvernées par les spécificités texturales apportées par chaque voie de synthèse.

C.4 Profils de cinétiques d'adsorption du phénol par les matériaux CA-TiO₂

Les isothermes d'adsorption ont permis d'évaluer les capacités d'adsorption des matériaux composites élaborés ainsi que les types d'interactions avec les molécules de phénol pendant le processus d'adsorption. Ceci étant, il est également important de connaître avec quel profil de vitesse les phénomènes d'adsorption se déroulent. L'idée est de pouvoir évaluer le temps nécessaire pour que le maximum de polluant en solution soit adsorbé par le matériau. Dans ce paragraphe, la variation dans le temps de la concentration en polluant est présentée sous forme de courbes de cinétiques. Dans un premier temps, les cinétiques obtenues avec le CA non imprégné et les TiO₂ purs sont présentées. Ce qui permet ensuite d'effectuer des comparaisons avec les cinétiques obtenues avec les matériaux composites, en présence du TiO₂.

C.4.1 Cinétiques d'adsorption du CA et des TiO₂ purs

Les cinétiques d'adsorption du phénol par le CA brut et les TiO₂ purs dérivant des différentes voies de synthèse (*TiO₂/S* et *TiO₂/G*) sont présentées par la Figure C-12.

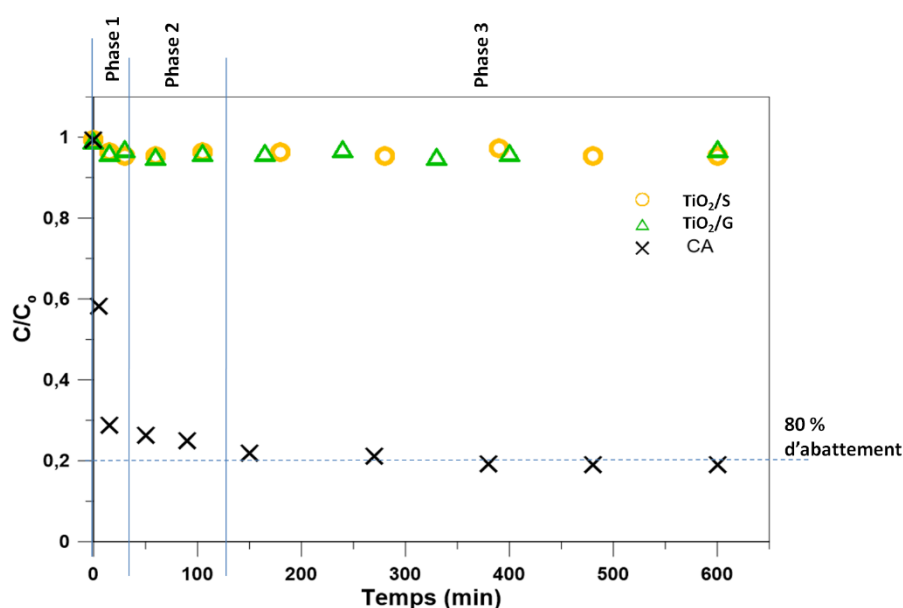


Figure C-12. Cinétiques d'adsorption du CA et des TiO₂ purs obtenus par voie sol gel (TiO₂/G) et à partir de la suspension de nanoparticules (TiO₂/S). Co : 100mg/L, C_{mat} : 1g/L

Les courbes de cinétiques d'adsorption de *TiO₂/S* et *TiO₂/G* sont confondues et présentent une allure quasi horizontale. Avec ces matériaux, la variation de la concentration en phénol au cours du temps est négligeable. En effet, moins de 3% du phénol en solution est

adsorbé sur ces matériaux, ce qui montre que le TiO_2 issu du sol commercial ou du gel présente une très faible capacité d'adsorption.

En revanche avec le CA, le profil de la courbe est marquée par une baisse importante de la concentration en polluant au cours du temps jusqu'à un taux d'élimination d'environ 80% du phénol initialement présent en solution. La cinétique d'adsorption du phénol sur le CA brut peut être divisée en trois grandes phases (Figure C-12). Une première phase d'adsorption très rapide (première demi-heure) à l'issue de laquelle environ 90% de sa capacité d'adsorption est déjà atteinte. La seconde phase d'adsorption lente dure environ une heure et demi et permet d'éliminer les 10 % restant de la quantité totale de polluant adsorbée à l'équilibre. La troisième phase commence au-delà de la deuxième heure et se caractérise par une quasi stabilisation de la courbe de cinétique (la concentration en polluant ne variant plus au cours du temps). Cette dernière phase traduit l'état d'équilibre entre la quantité de polluant adsorbée et sa concentration résiduelle dans la solution.

La première phase d'adsorption rapide se justifie par le gradient de concentration (entre la solution et le matériau) initialement très élevé, et par la petite taille de la molécule de phénol qui facilite sa diffusion rapide dans les micropores où est développée la plus grande partie des surfaces d'adsorption. Suite au transfert du polluant, le gradient de concentration s'atténue considérablement au cours du temps, d'où la seconde phase d'adsorption lente. Au cours de la troisième phase, la concentration en polluant dans la solution ne varie plus dans le temps, elle est en équilibre avec la quantité adsorbée sur le matériau. La durée de deux heures nécessaire pour atteindre de l'équilibre d'adsorption du CA est comparable à celles trouvées dans des travaux de littérature. Özkaya [200] a obtenu avec un CA commercial un temps d'atteinte d'équilibre de deux heures. Mohd *et al.* [47] obtiennent un temps similaire avec des CA préparés à base des coques de noix de coco.

C.4.2 Cinétiques d'adsorption des matériaux composites CA- TiO_2 .

Les cinétiques d'adsorption des matériaux *CAT.S34*, *CAT.G36* et *CAT.SB37* sont présentées par la Figure C-13. Ce sont les matériaux issus des trois familles et avec des teneurs comparables en TiO_2 . Les profils décrits par ces matériaux présentent quasiment les mêmes phases que celles décrites pour le CA. Avant la première heure, plus de 90% du polluant adsorbé à l'équilibre est déjà éliminé. Il existe également pour chacun des matériaux une troisième phase (après la deuxième heure) au cours de laquelle la concentration en phénol reste constante. La concentration résiduelle en polluant obtenue à l'équilibre change

cependant d'un matériau à un autre, ce qui traduit la différence de capacité d'adsorption déjà évoquée plus haut avec les isothermes (Section C.3).

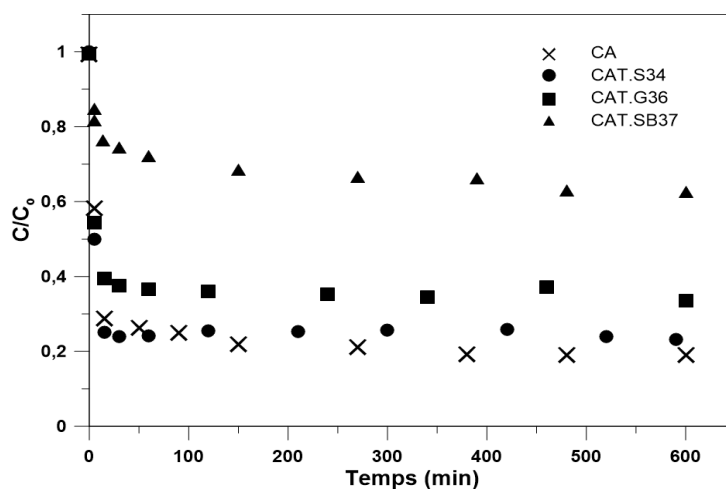


Figure C-13. Cinétiques d'adsorption des catalyseurs à teneurs en TiO_2 comparables C_0 : 100 mg.L^{-1} , C_{mat} : 1 g.L^{-1}

Les courbes de cinétiques d'adsorption obtenues avec différents matériaux classés par famille sont présentées par les Figures C-14, C-15 et C-16. D'une manière générale, les cinétiques d'adsorption gardent les mêmes profils caractérisés par les trois phases décrites précédemment à savoir une phase d'adsorption rapide, une deuxième phase d'adsorption lente et enfin une troisième phase d'équilibre marquée par une concentration constante en polluant. Les concentrations d'équilibre enregistrées chez les matériaux *CAT.SX* sont assez proches car tous présentent une concentration résiduelle proche de 20 mg/L . Le changement d'échelle permet néanmoins de les distinguer (Figure C-14.b).

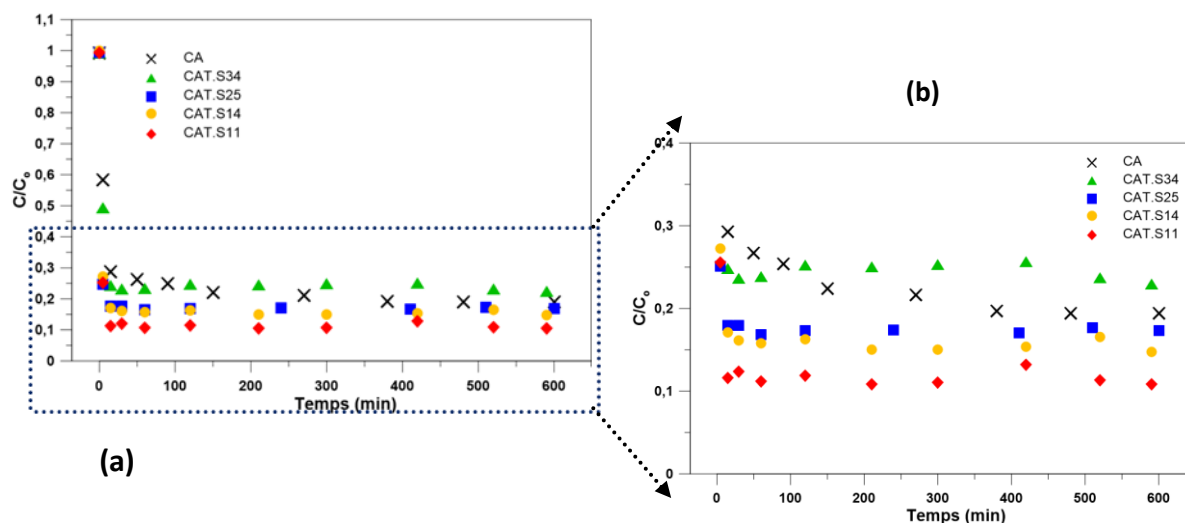


Figure C-14. Cinétiques d'adsorption du phénol par les matériaux composites *CAT.SX*, concentration

en phénol $C_0 : 100 \text{ mg.L}^{-1}$, concentration en matériau adsorbant $C_{\text{ads}} : 1 \text{ g/L}$

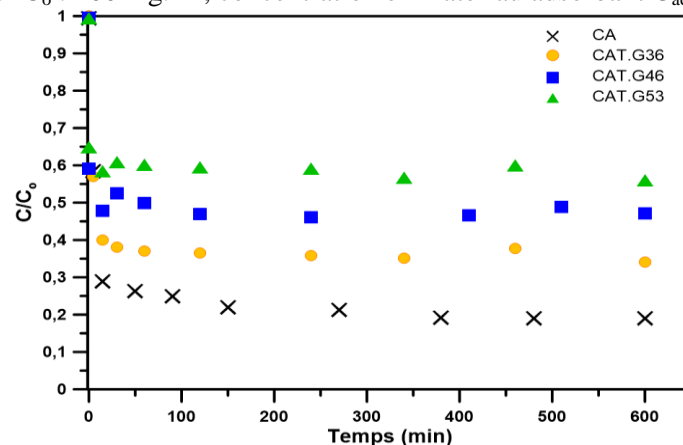


Figure C-15. Cinétiques d'adsorption du phénol par les matériaux composites *CAT.GX*, concentration en phénol $C_0 : 100 \text{ mg.L}^{-1}$, concentration en matériau adsorbant $C_{\text{ads}} : 1 \text{ g/L}$

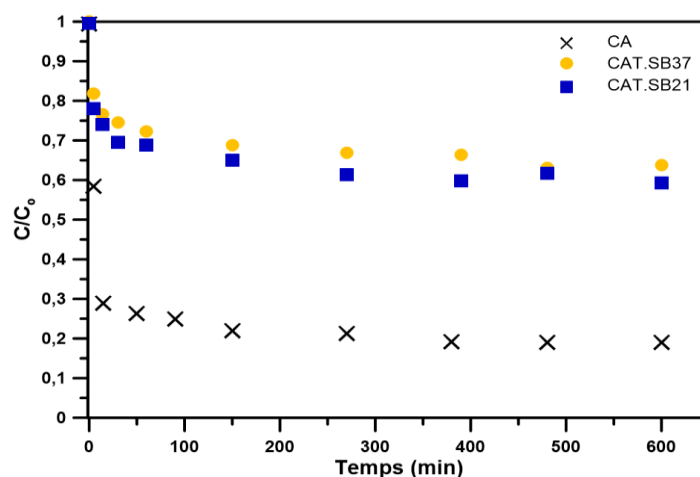


Figure C-16. Cinétiques d'adsorption du phénol par les matériaux composites *CAT.SBX*, concentration en phénol $C_0 : 100 \text{ mg.L}^{-1}$, concentration en matériau adsorbant $C_{\text{ads}} : 1 \text{ g/L}$

Ces résultats montrent que, indépendamment de la composition des matériaux composites, l'adsorption du polluant est tout aussi rapide que sur le CA non imprégné. Ces données suggèrent que l'imprégnation du TiO_2 ne modifie pas le temps nécessaire pour atteindre les équilibres d'adsorption. La présence du TiO_2 sur les surfaces du CA ne modifie pas les phénomènes de diffusion qui régissent le transfert du polluant de la solution vers les sites d'adsorption. Ce qui corrobore les discussions issues des isothermes (section C.3) où il est montré que le TiO_2 joue un rôle négligeable dans le processus d'adsorption du phénol.

C.5 Activité photocatalytique des matériaux CA-TiO₂ : étude comparative

C.5.1 Introduction

Il a été montré que les différences structurales et texturales mises en évidence entre les matériaux composites CA-TiO₂ influencent de façon importante leurs propriétés d'adsorption. Outre leurs capacités à adsorber les polluants, ces matériaux sont aussi susceptibles de dégrader les polluants qu'ils adsorbent, sous l'effet de la lumière UV. La capacité du matériau à photodégrader le polluant est due à la présence du TiO₂, ce dernier ayant présenté des différences morphologiques, structurales et texturales d'une famille de matériaux à une autre (Partie B). Il est désormais important de connaître l'influence de ces caractéristiques sur le processus de photodégradation. Les éléments de réponse seront donnés dans ce paragraphe qui présente les cinétiques de photodégradation du phénol en présence des différents matériaux composites

Les résultats présentés sont obtenus sur le dispositif expérimental sous irradiation UV (lampes allumées, Cf. Figure C-1). En règle générale, la lumière UV peut être absorbée directement par les molécules de polluant et provoquer leur réactions de dégradation par les mécanismes de photolyse. Elle peut également activer le TiO₂ qui initie ensuite des réactions de catalyse hétérogène conduisant à la dégradation d'un polluant organique : c'est la photocatalyse hétérogène. Dans un même système, ces deux mécanismes peuvent donc coexister pour concourir à l'élimination d'un polluant donné. Que se passe-t-il dans un système constitué d'un matériau composite CA-TiO₂ qui présente par ailleurs des propriétés d'adsorption importantes? Dans cette étude, la démarche consiste à considérer dans un premier temps des systèmes plus simples constitués soit du TiO₂ pur, soit du CA simple pour ensuite considérer des systèmes plus complexes avec CA-TiO₂.

Les cinétiques d'élimination du phénol par le TiO₂ et le CA simple sont d'abord présentées. Les cinétiques obtenues avec les composites CA-TiO₂ issus de différentes familles permettent ensuite d'étudier l'influence de leurs caractéristiques physicochimiques sur l'activité de photodégradation vis-à-vis du polluant. Les données obtenues sur l'évolution du carbone organique totale (COT) sont également présentées et permettent d'évaluer le degré de minéralisation du phénol.

C.5.2 Activité photocatalytique des matériaux TiO_2 purs

Des tests ont été réalisés sur les échantillons de TiO_2 purs afin d'établir leur capacité de dégradation lorsqu'ils ne sont pas associés au CA. Des tests à blanc sous UV et sans catalyseur ont préalablement montré que la variation au cours du temps de la concentration en phénol d'une solution polluée est négligeable (Figure C-17). La molécule de phénol est en effet connue pour avoir une forte stabilité photochimique ce qui implique que sa dégradation par simple exposition au rayonnement UV (photolyse) est très limitée [194].

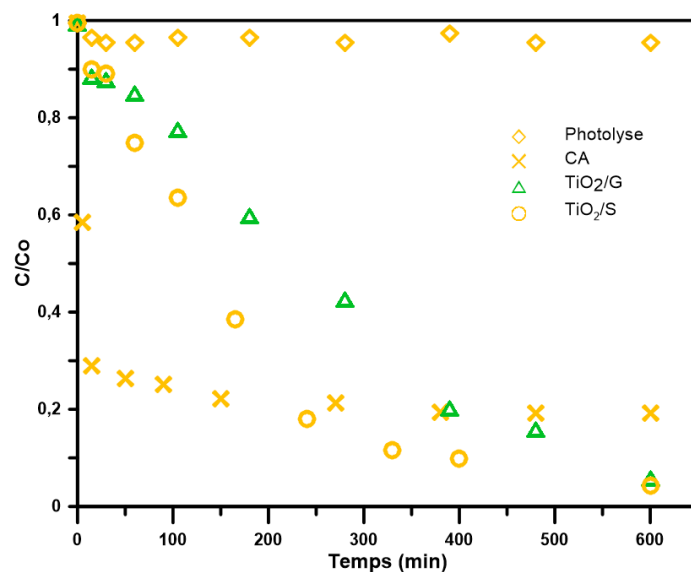


Figure C-17. Cinétiques de photolyse et de photocatalyse avec le CA et les matériaux TiO_2 purs issus du sol commercial (TiO_2/S) et du sol gel (TiO_2/G), concentration en phénol C_0 : 100 mg.L^{-1} , concentration en matériau C_{mat} : 1 g/L , intensité UV I_{UV} : 34 W.m^{-2}

En présence du TiO_2 , la Figure C-17 met en évidence une baisse considérable de la concentration en polluant. Ce qui montre que l'élimination du polluant se fait par photocatalyse hétérogène sur le TiO_2 . Obtenus par des voies de synthèses différentes, TiO_2/S et TiO_2/G présentent tous les deux une activité photocatalytique importante. Ces matériaux sont activés par la lumière UV car des expériences précédentes ont montré qu'en présence des mêmes matériaux, la quantité de polluant éliminée est négligeable en absence de la lumière (Figure C-12). Le TiO_2 soumis à la lumière UV produit des radicaux libres qui dégradent le polluant présent dans la solution traitée. Sous irradiation, les matériaux TiO_2/G et TiO_2/S arrivent à éliminer la quasi-totalité du phénol au bout de 600 min (Figure C-17).

La cinétique d'élimination du polluant obtenue avec le CA en présence de la lumière est quasi identique à celle obtenue en absence de la lumière. Comme attendu, seul le phénomène d'adsorption intervient dans l'élimination du polluant par le CA.

En comparant les cinétiques de photocatalyse des matériaux, la vitesse de disparition du polluant apparaît plus rapide avec TiO_2/S par rapport à TiO_2/G . Cette différence de comportement trouve une explication dans la structure et la texture de ces catalyseurs décrites dans la section B.7.3. En effet, les images MEB ont montré que TiO_2/S présente des particules de formes sphériques et de tailles plus régulières et mieux individualisées. Cette texture est proche de celle des poudres TiO_2 commerciales de P25, même si ces dernières ont présentés des cinétiques d'élimination de polluant un peu plus rapides (Annexe C-2). En revanche, TiO_2/G a présenté des tailles de particules plus grandes avec des formes irrégulières qui peuvent en partie expliquer son activité photocatalytique moins prononcée, la surface de contact du TiO_2 diminuant quand la taille des particules augmente. De plus, la taille des NPs- TiO_2 joue en effet un rôle important dans le transfert du rayonnement UV [3] et son utilisation pour l'activité photocatalytique. Des études pourraient donc être menées pour rechercher les tailles optimales de NPs- TiO_2 fixées sur les CA, mais cet aspect n'entre pas dans le cadre de cette thèse.

En définitive, l'élimination du phénol par le TiO_2 a été mise en évidence en présence de la lumière UV. Les échantillons de TiO_2 issus du sol commercial et du gel ont tous les deux présentés une activité photocatalytique intéressante. La contribution de la photolyse directe du phénol peut être considérée comme négligeable.

C.5.3 Activité photocatalytique des matériaux CA- TiO_2

L'activité photocatalytique des échantillons purs de TiO_2 ayant été présentée, ce paragraphe présente l'activité du TiO_2 lorsqu'il est greffé au CA. L'un des objectifs est de savoir si le phénomène de photominéralisation du phénol par le TiO_2 est sauvegardé dans le matériau composite. Un second objectif est de pouvoir dégager l'intérêt à utiliser les matériaux CA- TiO_2 par rapport au TiO_2 pur ou encore au CA non imprégné.

Le cas du matériau *CAT.S34* est dans un premier temps utilisé pour présenter la méthodologie de mise en évidence de l'activité photocatalytique sur les matériaux CA- TiO_2 élaborés. Cela est fait en comparant les courbes de cinétiques d'élimination du phénol obtenues avec et sans lumière UV. Ensuite, en fonction des voies de synthèse, les cinétiques de photodégradation obtenues des différents matériaux composites sont présentées et discutées. Enfin, les données de COT sont présentées pour évaluer le niveau de minéralisation du polluant dégradé.

C.5.3.1 Etude comparative des courbes de cinétiques d'adsorption et de photocatalyse

La Figure C-18 présente les profils de disparition du phénol, en présence du catalyseur *CAT.S34*, d'abord dans l'obscurité puis sous irradiation UV. La courbe de photodégradation par TiO_2/S est également présentée à titre de comparaison.

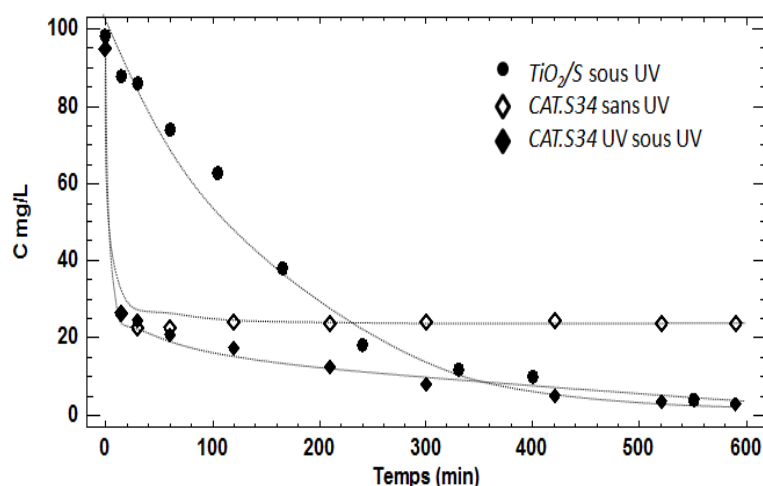


Figure C-18. Cinétiques de photocatalyse et d'adsorption du phénol par le TiO_2 pur (TiO_2/S) et le matériau composite *CAT.S34*, concentration en phénol C_0 : 100 mg.L^{-1} , concentration en matériau C_{mat} : 1 g/L , intensité UV I_{UV} : 34 W.m^{-2}

En absence de la lumière UV, *CAT.S34* décrit une courbe caractérisée par les phases précédemment décrites (Cf. Section C.4) à l'issue desquelles la concentration en phénol se stabilise suite à l'atteinte d'un équilibre d'adsorption.

En présence de l'UV, la cinétique décrit un profil en deux phases. Une première phase qui dure environ 1h semblable à celle obtenue en absence de lumière, caractérisé par une vitesse rapide d'élimination du polluant. Cette étape mène à un taux d'abattement d'environ 80%. Au cours de la deuxième phase, la concentration du polluant décroît de manière continue mais avec une vitesse plus faible par rapport à la première phase. La diminution progressive de la concentration au cours de cette seconde phase aboutie à une concentration en phénol quasi nulle.

Ainsi, le profil cinétique change selon que le « système » est irradié ou non par les UV. En absence de la lumière UV, seul le phénomène d'adsorption intervient dans l'élimination du phénol dans la solution polluée. L'adsorption progressive du polluant dans le matériau conduit à un moment donné à sa saturation. A partir de ce moment, le matériau

atteint sa limite d'adsorption et la concentration en polluant se stabilise à une valeur d'environ 20 mg.L⁻¹ (plateau caractéristique de la troisième phase).

En présence de la lumière UV en revanche, le TiO₂ est activé et entraîne les phénomènes de photodégradation du polluant. La photocatalyse vient alors s'ajouter au phénomène d'adsorption pour participer à l'élimination du phénol dans la solution. Cela se traduit par l'élimination quasi-totale du polluant au bout de la 9^{ème} heure.

Ainsi dans le cas du matériau *CAT.S34* irradié, le processus de photocatalyse a bien lieu. Son couplage avec les mécanismes d'adsorption à la surface du composite améliore de façon significative le taux d'élimination de la charge polluante dans la solution traitée. Au regard des profils cinétiques décrits à la Figure C-18, le couplage des deux phénomènes sur le matériau composite irradié peut se décrire de la manière suivante :

➤ Les premières phases des cinétiques obtenues avec et sans lumière UV étant quasi similaires, l'élimination du polluant du milieu à cet étape est principalement gouvernée par le phénomène d'adsorption : c'est le transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide. Au cours de cette première phase, la vitesse d'adsorption est très importante au point de masquer l'effet de la photocatalyse dont la vitesse n'est pas suffisamment importante pour modifier le profil de concentration en milieu liquide.

➤ En revanche, au bout d'une heure d'adsorption, l'équilibre d'adsorption est presque atteint. Il se traduit par une baisse considérable du flux de polluant de la solution vers le matériau. Pendant que l'adsorption tend vers un équilibre, le processus de dégradation par photocatalyse se poursuit. La dégradation progressive du polluant dans l'environnement des NPs-TiO₂ diminue sa concentration sur la surface du matériau et à proximité.

➤ Afin que le polluant initialement adsorbé et dégradé se renouvelle, il se crée alors un flux supplémentaire de polluant de la solution vers le matériau. Ce flux est entretenu par la dégradation permanente du polluant sous l'effet de la lumière UV, d'où la baisse progressive et permanente de la concentration en phase liquide.

En présence de la lumière UV, le matériau *CAT.S34* est donc un « catalyseur » capable d'éliminer la quasi-totalité du phénol contenu dans une solution polluée à 100mg.L⁻¹. Par contre, le même matériau non irradié se comporte comme un simple adsorbant et se limite à un taux d'élimination d'environ 80%, tel qu'illustré par la Figure C-19.

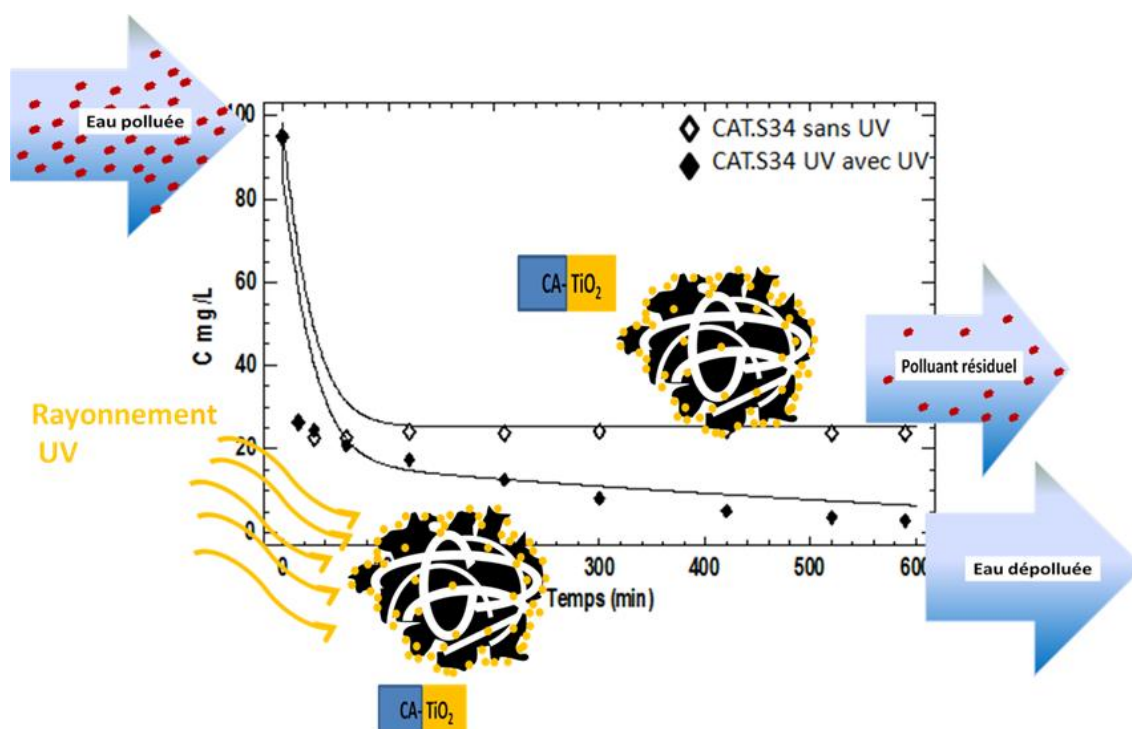


Figure C-19. Illustration schématique de l'élimination du phénol par un matériau CA-TiO₂ dans un cas irradié et dans un autre non irradié.

C.5.3.2 Performance du TiO₂ et du matériau composites CA-TiO₂ : étude comparative

Pour une meilleure attractivité des matériaux CA-TiO₂, il est important que les performances qu'ils démontrent vis-à-vis du polluant soient comparables voire supérieures à celle obtenue avec le TiO₂ pur. Même si le matériau composite présente un avantage important d'un point de vue de la séparation post traitement, il doit surtout être capable d'éliminer facilement le polluant. En comparant la cinétique de *CAT.S34* à celui du TiO₂ pur (*TiO₂/S*), il ressort que *CAT.S34* présente une première phase d'adsorption très rapide attribuée à sa forte capacité d'adsorption (Figure C-18). Au bout d'une heure d'expérience, ce dernier a déjà éliminé ~ 80% de la pollution initiale dans la phase liquide. Pendant la même période, moins de 30 % sont éliminés par le TiO₂ pur.

Comme avec le TiO₂ pur, le matériau composite élimine la quasi-totalité du polluant au bout de la 9^{ième} heure de traitement. La différence entre les deux matériaux réside cependant au niveau de la quantité de TiO₂ utilisé pour dégrader le polluant. En considérant que le polluant adsorbé est ensuite dégradé par le matériau *CAT.S34*, il ressort que ce dernier utilise environ trois fois moins de TiO₂ pour dégrader la même quantité de polluant que *TiO₂/S*. Ce qui suggère que l'activité photocatalytique du TiO₂ sur le matériau *CAT.S34* se renforce avec les propriétés d'adsorption apportées par le CA.

En guise de rappel, l'un des objectifs majeurs de cette étude est de valoriser au mieux les sous-produits de biomasse (coques de noix de karité et bois d'eucalyptus) dont la disponibilité est avérée. Le CA issu de ces biomasses permet d'utiliser moins de TiO_2 , pour des performances de dépollution similaires à celles obtenues avec le TiO_2 pur. Des auteurs retrouvés dans la littérature [126,144] sont déjà parvenus à éliminer totalement à l'aide des catalyseurs CA- TiO_2 , le phénol contenu dans des eaux polluées à des concentrations comparables à celles utilisées dans cette étude. Mais les teneurs en CA des matériaux composites utilisées par ces auteurs sont généralement plus faibles et par conséquent les teneurs en TiO_2 plus élevées. Liu *et al.* [126] utilisent des matériaux de teneur en CA compris entre 2 et 20 % pour traiter des solutions polluées de phénol à 50 mg.L^{-1} , sur des durées comparables à celles de cette étude. L'équipe de Matos *et al.*[144] réussit à traiter des solutions de phénol (de 10^{-4} à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) à l'aide des mélanges CA/ TiO_2 de ratio massique 1/5.

C.5.3.3 Influence de la voie de synthèse sur l'activité photocatalytique des matériaux composites

Après la mise en évidence du couplage des phénomènes d'adsorption et de photocatalyse sur le matériau *CAT.S34*, il est important de connaître si les matériaux composites issus des autres voies d'élaboration présentent les mêmes profils d'adsorption et de photodégradation. Dans ce paragraphe, une comparaison est effectuée sur les résultats obtenues avec les matériaux *CAT.S34*, *CAT.G36* et *CAT.SB37*, issus des trois familles et contenant des teneurs en TiO_2 proches.

Le graphe de la Figure C-20 présente les cinétiques de disparition du phénol en présence des trois matériaux. Contrairement à la cinétique du CA qui se stabilise à une concentration limite, les courbes des matériaux hybrides *CAT.S34*, *CAT.G36* présentent une seconde phase caractérisée par une diminution continue de la concentration du polluant en solution. Dans ces deux matériaux, il existe une activité photocatalytique qui contribue à la disparition du polluant en solution.

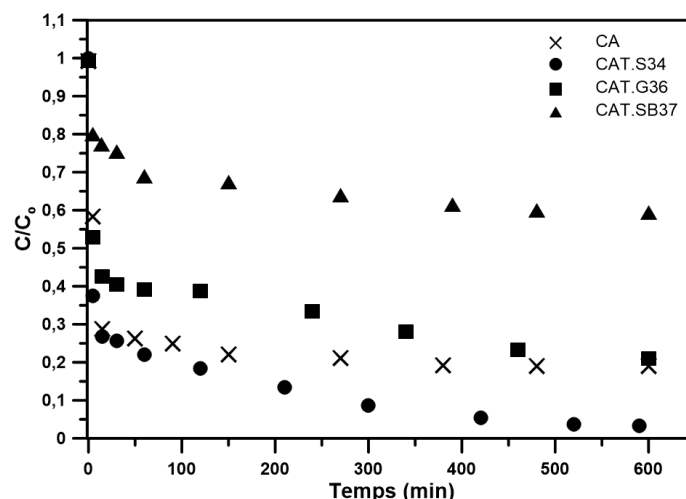


Figure C-20. Cinétiques de photocatalyse du phénol par les composites de différentes familles, concentration en phénol C_0 : 100 mg.L⁻¹, concentration en matériau C_{mat} : 1g/L, intensité UV I_{UV} : 34 W.m⁻²

Avec *CAT.S34*, la deuxième phase aboutit à une élimination quasi-totale du polluant au bout de la 9^{ième} heure. Sur la même période, le taux d'abattement obtenu avec *CAT.G36* représente environ 80% de la concentration initiale. Au vue du profil asymptotique de la courbe, ce matériau nécessite probablement une durée d'irradiation plus longue pour tendre d'avantage vers l'élimination totale du polluant. La meilleure performance obtenue avec *CAT.S34* peut s'expliquer de deux différentes manières. D'une part par la capacité d'adsorption qui est au départ plus élevée pour ce matériau (80 % de la charge polluante initiale est rapidement adsorbé par *CAT.S34* contre ~ 61 % avec *CAT.G36*, Cf. Figure C-13). D'autre part, il est probable que l'activité photocatalytique du TiO₂ soit plus prononcée sur *CAT.S34* par rapport à *CAT.G36*, le TiO₂ contenu dans ces différents matériaux ayant été incorporé par des voies différentes. Cette dernière hypothèse corrobore avec les résultats obtenus sur les échantillons de TiO₂ purs. En effet, le TiO₂ pur issu de la voie sol gel (*TiO₂/G*) a montré une activité moins importante par rapport au TiO₂ issu du sol commercial, *TiO₂/S* (Figure C-17). En considérant que les propriétés du TiO₂ sont conservées après son association au CA, cela peut expliquer la différence d'activité entre les catalyseurs *CAT.G36* et *CAT/S34*.

En ce qui concerne *CAT.SB37*, c'est le matériau ayant enregistré le taux d'abattement le plus faible (Figure C-20). Rappelons que ce matériau a été obtenu par imprégnation directe de la biomasse avec du TiO₂ avant l'opération de pyrolyse. Ce qui a conduit pour ce matériau à une structure constituée d'agglomérats de NPs-TiO₂ « intégrés » dans le réseau du CA. Cette configuration est susceptible de limiter les interactions rayonnement-catalyseur, et donc l'effet

photocatalytique du matériau. La texture ainsi décrite avait déjà été identifiée comme cause de la plus faible capacité d'adsorption enregistrée avec ce matériau (Figure C-13). Considérée au départ pour être la plus innovante (aucune étude y relative n'ayant été trouvée dans la littérature), cette voie de synthèse n'aboutit pas sur une texture du matériau favorable à un bon couplage adsorption/photocatalyse.

C.5.3.4 Influence de la teneur en TiO_2 sur l'activité photocatalytique des matériaux composites.

Les expériences d'adsorption (réalisées en absence de la lumière) ont montré pour chaque famille de matériaux, une variation de la capacité d'adsorption en fonction de la teneur en TiO_2 (Cf. Section C.3). Par ailleurs, ces matériaux présentent une activité de photodégradation du polluant, liée à la présence du TiO_2 . La teneur de ce dernier est donc susceptible de jouer sur l'efficacité du matériau.

Ce paragraphe présente les cinétiques de photocatalyse obtenues avec des matériaux de différentes teneurs en TiO_2 , issus des familles *CAT.SX* et *CAT.GX*. Les résultats des matériaux *CAT.SBX* ne sont pas présentés car leur activité photocatalytique s'est avérée négligeable. Les profils de concentration permettent d'évaluer l'influence de la teneur en TiO_2 sur les capacités des matériaux à réaliser de manière couplée le processus d'adsorption puis de photodégradation du polluant.

Pour les matériaux *CAT.SX* (Figure C-21), les courbes décrivent des cinétiques à deux phases caractéristiques. Au terme de la première phase dominée par l'adsorption (une heure environ), les concentrations résiduelles sont d'autant plus faibles que les teneurs en charbon actif sont importantes : $\sim 22, 16, 12$ et 11 mg.L^{-1} respectivement pour les catalyseurs *CAT.S34*, *CAT.S25*, *CAT.S14* et *CAT.S11* (Figure C-21.b). Les deuxièmes phases de vitesse lente aboutissent à une disparition quasi-totale du polluant en solution aqueuse, indépendamment de la teneur en TiO_2 .

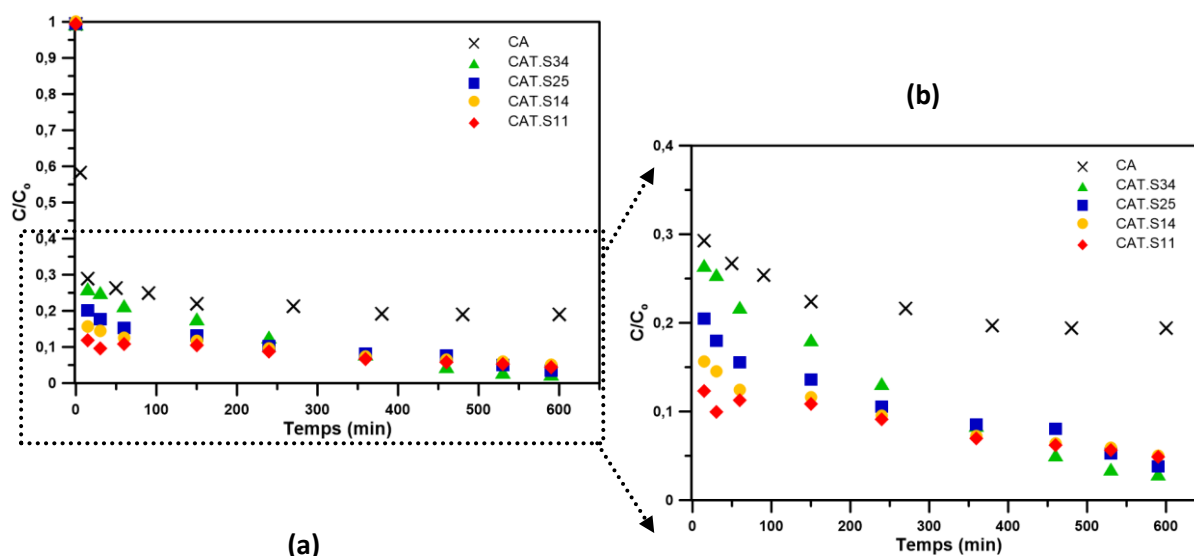


Figure C-21. Cinétiques de photocatalyse avec les matériaux *CAT.SX.*, concentration en phénol C_0 : 100 mg.L^{-1} , concentration en matériau C_{mat} : 1 g/L , intensité UV I_{UV} : 34 W.m^{-2}

Les données expérimentales indiquent que l'activité photocatalytique gouverne effectivement la deuxième phase des cinétiques de disparition du polluant. En effet au cours cette phase, les pentes des courbes (assimilables à l'activité photocatalytique) sont directement reliées aux teneurs en TiO_2 des composites. D'après les données de MEB (Figure B-22), la densité des NPs- TiO_2 à la surface de ces matériaux est d'autant plus forte que la teneur en TiO_2 est élevée. Ces NPs- TiO_2 représentent les « centres photoréactifs » où se dégrade le polluant. Plus leur densité est élevée, plus les phénomènes de photocatalyse sont importants, d'où les vitesses apparentes plus élevées enregistrées sur les matériaux contenant des teneurs élevées en TiO_2 . Il faut noter que les catalyseurs présentent des performances similaires en fin de traitement (après environ 10h). Sur cet exemple, ce qui se dégage est que l'activité photocatalytique plus importante pour les fortes teneurs en TiO_2 compense la plus faible capacité d'adsorption pour aboutir à des taux d'élimination similaires. Ce résultat permet d'entrevoir la préparation des catalyseurs de différentes compositions et présentant des performances similaires.

En ce qui concerne les catalyseurs *CAT.GX* (Figure C-22), l'augmentation de la teneur en TiO_2 semble avoir peu d'effet sur l'activité de photocatalyse.

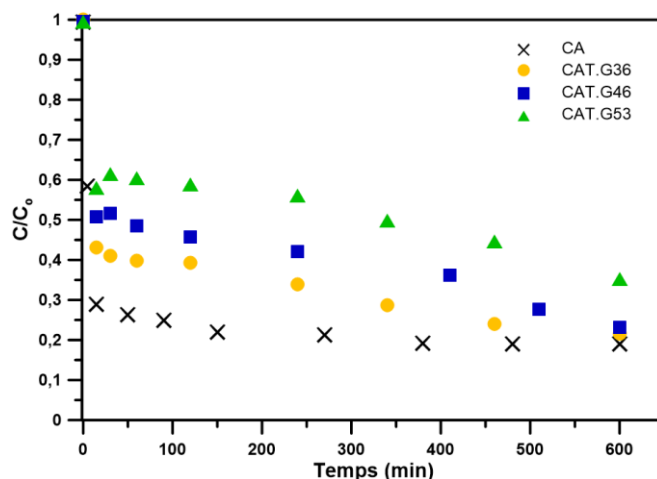


Figure C-22. Cinétique de photocatalyse des matériaux *CAT.GX*, concentration en phénol C_0 : 100 mg.L^{-1} , concentration en matériau C_{mat} : 1 g/L , intensité UV I_{UV} : 34 W.m^{-2}

Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'activité photocatalytique du TiO_2 issu de la voie sol gel est intrinsèquement plus faible (activité TiO_2/G < activité TiO_2/S). Par ailleurs, les données de MEB (Figure B-20) et de porosité (Tableau B-12) ont révélé qu'une partie importante du TiO_2 présent sur ces matériaux est probablement inaccessible à la lumière UV. De ce fait, l'augmentation de la teneur en TiO_2 influe de manière moins significative sur les réactions de photodégradation. Contrairement aux catalyseurs *CAT.SX*, l'activité photocatalytique des matériaux *CAT.GX* ne conduit pas à la dégradation totale du polluant au bout au bout de 10 h d'expérience.

C.5.4 Détermination du carbone organique total (COT)

Les cinétiques de photocatalyse ont montré que le phénol est effectivement dégradé par les matériaux CA-TiO_2 en présence de la lumière UV. La dégradation du phénol peut cependant conduire à la formation de nombreux composés organiques intermédiaires dont les natures chimiques sont bien connues et étudiées [194,195]. Elle peut également conduire à la minéralisation totale du polluant. Dans cette étude, la mesure du COT a permis d'évaluer le degré de minéralisation.

La Figure C-23 présente les données de COT enregistrées sur différents matériaux, corrélées aux concentrations en phénol.

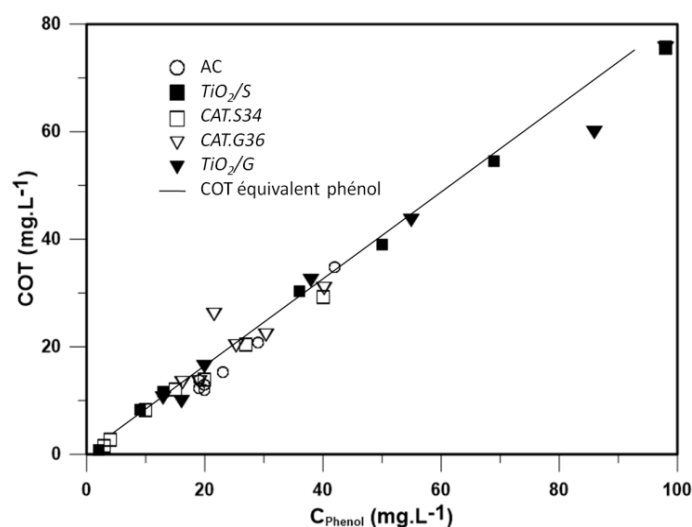


Figure C-23. Variation du COT en fonction de la concentration en phénol sur les différents matériaux

Il ressort que la variation du COT en fonction de la concentration en phénol suit un profil quasi linéaire, indépendamment du matériau testé. Ces données indiquent que la charge organique est essentiellement constituée par le phénol. Ce qui suggère que le phénol qui disparaît en solution (évalué par spectroscopie d'absorption moléculaire) est minéralisé pour être transformé en CO₂ et H₂O, avec peu de formation de composés organiques intermédiaires.

En effet sur la Figure C-23, la droite de « COT équivalent phénol » représente les valeurs de COT théoriques obtenues en considérant que le phénol est l'unique composé organique présent dans la solution. Le léger décalage entre les points expérimentaux et cette droite indique la présence d'une faible quantité de composés intermédiaires dans la phase liquide, marginale par rapport à la teneur en phénol. Un « système photocatalytique » performant devant être capable de minéraliser le polluant en limitant au maximum la production des composés intermédiaires, les catalyseurs CA-TiO₂ présentés dans cette étude montrent ainsi leur efficacité vis-à-vis du phénol. La présence à faibles doses des produits intermédiaires de dégradation est généralement rapportée dans la littérature [13,19]. L'équipe de recherche de Velasco [14,19] a par exemple enregistré des concentrations inférieures à 3 mg.L⁻¹ de produits intermédiaires générés au cours de la photodégradation du phénol, dans une solution de concentration initiale 100 mg.L⁻¹. Les principaux produits intermédiaires qu'ils ont retrouvés sont l'hydroquinone, le benzoquinone et le catéchol, présentés dans le mécanisme de dégradation présenté dans la Section C.2.2. Sobczykński et al.[194] retrouvent les mêmes composés à des concentrations inférieures à 2 mg.L⁻¹ pour des concentrations initiales en phénol d'environ 20 mg.L⁻¹.

Il est aussi important de noter que la production très limitée des intermédiaires de dégradation est enregistrée aussi bien sur le TiO_2 pur (TiO_2/S et TiO_2/G) que sur les matériaux composites. En ce qui concerne la minéralisation, les matériaux composites CA- TiO_2 sont donc aussi efficaces que le TiO_2 pur, même si l'adsorption des produits intermédiaires sur le matériau composite peut être envisagée. Des travaux de littérature [19] ont en effet montré que la présence du CA dans les matériaux composites pouvait modifier les mécanismes de photodégradation du phénol et favoriser la production des composés intermédiaires. Cela semble avoir peu d'effet sur les matériaux élaborés dans le cadre de cette étude.

C.5.5 Stabilité mécanique des catalyseurs CA- TiO_2

La stabilité d'un catalyseur est un paramètre important pour son utilisation sur des périodes relativement longues. En ce qui concerne les matériaux CA- TiO_2 , la stabilité mécanique est importante. Si le matériau n'est pas élaboré via une méthode de synthèse adéquate, le TiO_2 peut se détacher du CA pour se retrouver dans la solution à l'état de NPs, difficiles à éliminer de la solution traitée. Cet action de détachement est par ailleurs susceptible d'altérer le bon fonctionnement du matériau composite au cours d'utilisations répétées. Ce paragraphe étudie la quantité de TiO_2 perdue par les différents matériaux composites élaborés, au cours de leur utilisation, suivant le protocole expérimental décrit dans la section C.2.3.3.

Les résultats obtenus avec des matériaux issus des trois voies de synthèse sont présentés dans le Tableau C-5.

Tableau C-5 Paramètres de performances et de stabilité des différents catalyseurs

Echantillon	CA	TiO_2/S	TiO_2/G	CAT.S34	CAT.G36	CAT.SB37
Perte de TiO_2 (%) ^(a)	/	/	/	6.6	5.4	5.8
Capacité d'adsorption (mg/g) ^(b)	79.2	2.5	2.3	80,9	61.6	40.4
Taux de dégradation (%) ^(b)	79.4	98.1	97.2	98.6	80.1	40.1

^(a)Perte évaluée après que le matériau soit récupéré et analysé après 6h de traitement de l'eau

^(b)Pour une teneur en matériau de 1 mg.L⁻¹ dans une solution de phénol à 100 mg.L⁻¹

Les pertes en TiO_2 enregistrées sont de 6,6 ; 5,4 et 5,8 % respectivement pour les matériaux CAT.S34, CAT.G36 et CAT.SB37. Ces valeurs sont assez proches et suggèrent que le niveau de stabilité reste le même entre ces trois matériaux issus des différentes voies de synthèse. Les matériaux CAT.SX ont été obtenus par imprégnation du CA avec des NPs- TiO_2 préformées contenues dans un sol. Cette voie de fixation du TiO_2 sur la matrice carbonée est

parmi les plus simples qui existe mais des auteurs lui attribuent un certain nombre d'inconvénients notamment la fragilité des liaisons entre le CA et le TiO_2 dans le matériau hybride obtenu. Ces liaisons reposant essentiellement sur des interactions physiques entre les surfaces du CA et les NPs- TiO_2 . Des travaux publiés dans la littérature s'accordent à dire que ces liaisons sont fragiles et ne garantissent pas un matériau mécaniquement stable [18,126]. Les résultats obtenus dans cette étude montrent en revanche que les matériaux composites issus de cette voie présentent un niveau de stabilité comparable aux matériaux obtenus par d'autres voies d'élaboration. Ces résultats indiquent que même dans le cas de liaisons physiques (non covalente), il est possible de fixer du TiO_2 sur du CA et d'obtenir un matériau relativement stable. Dans notre cas, les liaisons physiques sont probablement renforcées par le traitement de recuit (450°C) mise en œuvre pour consolider le matériau.

Contrairement aux liaisons covalentes, les liaisons physiques ont l'avantage de préserver l'intégrité du TiO_2 dans le matériau composite. La spectroscopie de photoélectrons X a montré que dans les matériaux composites, le TiO_2 présente la même configuration électronique que dans le cas du TiO_2 pur (Figure B-26). Ces résultats indiquent que le TiO_2 n'est pas engagé dans des liaisons covalentes de type C-Ti avec le CA [16], ce qui préserve son intégrité structurale et sa photoactivité dans le matériau composite. Cependant, l'existence des covalentes de type C-O-Ti est difficilement détectable par XPS et n'est donc pas à exclure totalement. Dans certains travaux de littérature [117,129], des changements observés au niveau de la structure électronique autour du TiO_2 ont en effet induits des modifications sur l'activité photocatalytique du matériau composite élaboré.

C.6 Conclusion

Des matériaux CA-TiO₂ ont été élaborés suivant trois voies de synthèse, puis caractérisés d'un point de vue morphologique, structural et textural. L'objectif de cette partie était d'évaluer leur capacité à éliminer le phénol en solution aqueuse sous l'effet combiné des phénomènes d'adsorption et de photocatalyse. Les expériences de dépollution (adsorption et photocatalyse) ont été réalisées à l'échelle du laboratoire. Les expériences de photocatalyse ont été effectuées sous une lumière UV d'intensité proche de celle délivrée par le soleil.

Les isothermes d'adsorption du phénol obtenues avec les différents matériaux montrent des profils de formes similaires, mieux décrits par le modèle de Langmuir. Les matériaux *CAT.SX*, issus de la voie d'imprégnation du CA avec les NPs-TiO₂ préformées, présentent les meilleures capacités d'adsorption comparées aux matériaux issus des deux autres voies de synthèse. Ces dernières voies d'imprégnation conduisent à des matériaux composites (*CAT.GX* et *CAT.SBX*) avec des surfaces spécifiques et des volumes poreux plus faibles, qui sont défavorables au processus d'adsorption. Les différents matériaux présentent néanmoins des courbes de vitesses d'adsorption de formes similaires, marquées par 90% de la capacité d'adsorption rapidement éliminée pendant la première heure. Par ailleurs, la réduction de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la teneur en TiO₂ montre que le processus d'adsorption se fait essentiellement sur le composant CA des matériaux composites issus des différentes familles.

Sur des expériences de photocatalyse, les matériaux *CAT.SX* arrivent à éliminer la quasi-totalité du phénol au terme de la 9^{ième} heure de traitement. Des taux d'élimination moins élevés sont enregistrés avec les matériaux *CAT.GX* et *CAT.SBX*. Les bonnes performances photocatalytiques des matériaux *CAT.SX* s'expliquent par une bonne répartition des NPs-TiO₂ photoactives sur son support carboné, favorable à l'utilisation optimale du rayonnement UV et à un meilleur couplage adsorption- photocatalyse. Par contre, la présence du TiO₂ sous forme d'agglomérats ou encore dans la porosité interne des matériaux *CAT.GX* et *CAT.SBX* influence négativement l'activité photocatalytique, d'où les performances plus faibles enregistrées chez ces matériaux.

Les matériaux CA-TiO₂ préparés dans cette étude peuvent donc être considérés comme de véritables catalyseurs à forte capacité d'adsorption, capables de dégrader un polluant sous l'effet de la lumière UV. Ainsi, le terme « catalyseur » sera utilisé dans la suite de ce document pour les désigner, en particulier les matériaux *CAT.SX* qui de par leur

caractéristiques morphologiques, texturales et structurales, présentent les meilleures capacités de dépollution.

Partie D. Modélisation de la bifonctionnalité des catalyseurs *CAT.SX* pour l'élimination du phénol en solution aqueuse : Recyclage et capacité d'auto régénération.

D.1 Introduction

Les expériences de photocatalyse montrent que les catalyseurs *CAT.SX* arrivent à éliminer la quasi-totalité du phénol contenu dans une solution polluée de phénol à 100 mg.L⁻¹. L'utilisation du terme catalyseur indique implicitement une utilisation répétée du matériau sans altération notable des performances. Il est ainsi nécessaire de déterminer si ces catalyseurs préservent leurs performances au cours d'un deuxième ou d'un troisième cycle de traitement. Le catalyseur peut en effet perdre tout ou une partie de ses propriétés suite à une inactivation à l'issue de la première utilisation. Le recyclage permettra de savoir si ces matériaux hybrides gardent une bonne capacité de dépollution au cours de plusieurs cycles d'utilisation, sans passer par une étape de régénération. Cela est possible à condition que le phénol adsorbé au cours du premier cycle soit totalement ou partiellement photodégradé par le TiO₂ présent dans le composite.

Les mécanismes d'élimination du polluant dans la solution polluée sont régis par des phénomènes couplés d'adsorption et de dégradation. Ces phénomènes peuvent se représenter respectivement par un flux du polluant, suivi de réactions photochimiques de minéralisation, entraînant la disparition du polluant aussi bien dans la solution polluée que sur le matériau composite. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est généralement utilisé pour modéliser le double phénomène adsorption/photocatalyse qui se déroule à la surface des photocatalyseurs comme le TiO₂. Ce modèle considère que la variation de la concentration dans la solution traitée est gouvernée par un coefficient (k_r) lié à la vitesse de photodégradation du polluant adsorbée à la surface du catalyseur supposé être en équilibre avec le polluant en phase liquide. Dans la présente étude, et comme cela est systématiquement le cas lors de l'utilisation d'adsorbant microporeux, l'analyse systématique des profils de concentration du phénol au cours des diverses expérimentations sans ou avec irradiation a montré que si l'adsorption est effectivement prépondérante en début de traitement, l'établissement d'un équilibre entre phase liquide et adsorbée nécessite des durées non

négligeables (de l'ordre de l'heure). Il est donc impératif de mettre en place un formalisme qui intègre le couplage effectif entre vitesse d'adsorption et cinétique de dégradation.

Dans un premier temps, cette partie présente le mode opératoire mis en œuvre pour effectuer les expériences de dépollution sur plusieurs cycles d'utilisation d'un catalyseur. Les données expérimentales obtenues dans le cas particulier d'une succession de plusieurs phases de traitement de dépollution opérées avec *CAT.S25* sont ensuite analysées qualitativement. Dans un deuxième temps, les hypothèses et les bilans matières associés à l'établissement de la modélisation du couplage sorption/photocalyse sont présentés. La validité du formalisme proposé est ensuite évaluée à travers la comparaison des profils de concentration en phénols simulés et expérimentaux effectués sous diverses conditions opératoires : différents catalyseurs, différentes concentrations initiales, cycles successifs de traitement. Enfin, les matériaux CA-TiO₂ étant destinés à des applications réelles de traitement solaire de l'eau, une estimation des coûts d'exploitation a été effectuée pour une utilisation future de ces matériaux dans une installation solaire de traitement d'effluent industriel. L'ensemble de ces estimations a été effectué en travaillant avec la gamme *CAT.SX* qui est ressortie comme étant la plus performante au vue des résultats présentés précédemment dans la Partie C.

lumière UV, ou alors soumise à des phases alternées d'éclairage et de non éclairage. Des expériences réalisées en absence totale d'irradiation ont permis d'étudier la capacité des catalyseurs à adsorber sur plusieurs cycles d'utilisation, sans régénération.

D.2.2 Profil cinétique de disparition du phénol sur plusieurs cycles d'utilisation.

Les résultats expérimentaux présentés dans cette section résultent du cyclage du catalyseur *CAT.S25*. Les performances de ce dernier sont comparées à celui du CA non imprégné, lui aussi soumis à plusieurs cycles d'utilisation.

En utilisant le CA non imprégné, le taux d'élimination du polluant dans l'eau polluée devient très faible dès le second cycle d'utilisation, pour ensuite devenir quasi négligeable à la troisième utilisation (Figure D-2). Ces résultats s'expliquent par la perte de la capacité d'adsorption du CA suite à l'accumulation du polluant. Le CA est rapidement saturé en phénol.

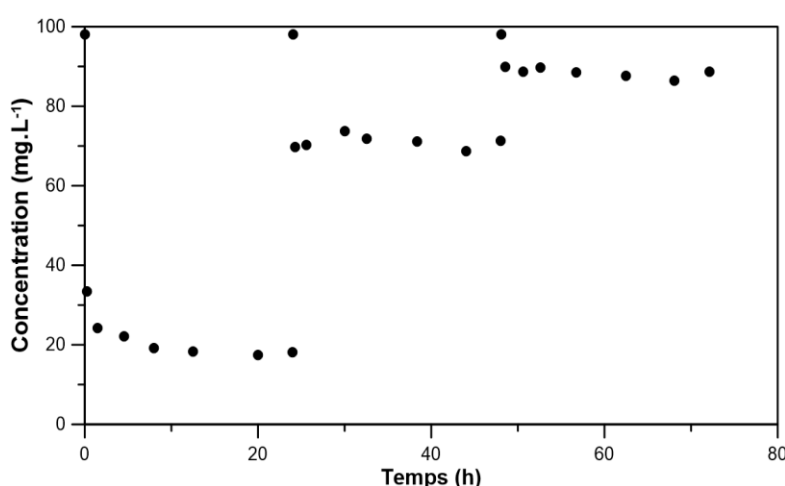


Figure D-2. Profil de disparition du phénol sur plusieurs cycles d'utilisation du CA non imprégné sous irradiation UV, teneur en catalyseur C_{cat} : $1g.L^{-1}$, concentration en polluant C_0 : $100 mg.L^{-1}$, Intensité UV I_{UV} : $34 W.m^{-2}$

Les profils de concentration obtenus avec le catalyseur *CAT.S25* sur des cycles d'environ 24h sous lumière UV, sont présentés sur la Figure D-3. A l'issue du premier cycle, le polluant est quasiment totalement éliminé de la solution. En revanche, les cycles suivant sont marqués par des concentrations résiduelles en phénol qui prennent des valeurs de plus en plus importantes avec le nombre de cycle (environ 12, 30 et 50% de la concentration initiale respectivement pour le deuxième, troisième et quatrième cycle). Ainsi, même si les performances du matériau diminuent, son activité reste maintenue au fil des cycles d'utilisation. Le matériau continue d'adsorber, puis de dégrader le polluant. Grâce au TiO_2

présent, l'adsorption du phénol sur le catalyseur *CAT.S25* est suivie de sa minéralisation, permettant ainsi de conserver à un niveau significatif la capacité de dépollution du matériau jusqu'à la 4^{ème} utilisation.

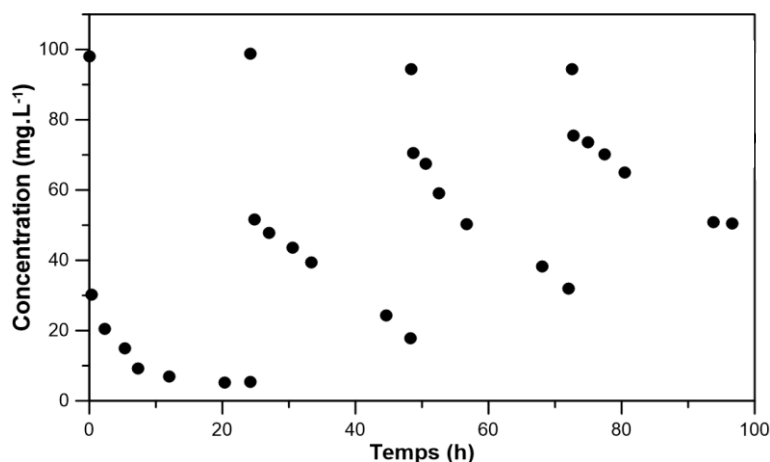


Figure D-3. profil de disparition du phénol sur plusieurs cycles d'utilisation du catalyseur *CAT.S25* sous éclairage UV. Teneur en catalyseur : 1g.L⁻¹, C₀ : 100 mg.L⁻¹, I_{UV} : 34 W.m⁻²

En ce qui concerne la baisse progressive des performances du catalyseur *CAT.S25* au fil des cycles d'utilisation, deux hypothèses peuvent être émises.

La première est liée à la vitesse limitée de la désorption du polluant dont dépend le transfert du phénol du site de sorption vers les sites photocatalytiques du TiO₂[70] schématisé sur la Figure D-4.a. L'étape de transfert joue un rôle important dans le processus global de dégradation et peut être particulièrement marquée dans les matériaux poreux comme les catalyseurs CA-TiO₂[17,116]. La structure poreuse limite la facilité de transfert du polluant pour atteindre les sites de photodégradation représentés par les NPs-TiO₂ (Figure D-4.b).

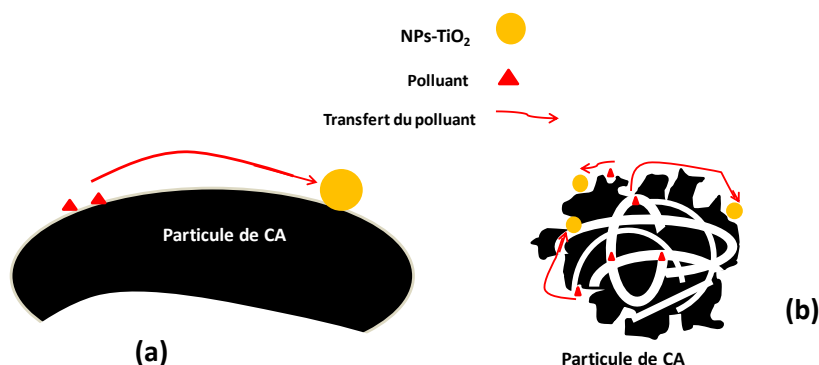


Figure D-4. Illustration schématique du transfert du phénol vers les centres photoréactifs représentés par les nanoparticules de TiO₂ (a) sur la surface et (b) dans la porosité du CA.

La structure poreuse des catalyseurs implique une diffusion progressive vers ces sites de photodégradation du phénol préalablement adsorbé dans la porosité « interne » du matériau. Suivant cette hypothèse, la baisse progressive de performance est liée à une accumulation limitée mais réelle du phénol et/ou de ses sous-produits de dégradation au sein du charbon actif du fait d'une régénération incomplète, conséquence d'une limitation liée au transfert de matière. La régénération de CA par effet photocatalytique est réelle mais s'opère à des vitesses relativement lentes. La baisse de performance n'est donc en aucun cas le fait de l'inactivation par «empoisonnement» du TiO_2 , au cours des différents cycles. Ce point est par ailleurs confirmé par le fait que le recyclage du TiO_2 pur conduit à l'élimination totale du polluant sur trois cycles successifs d'utilisation de manière reproductible (Figure D-5).

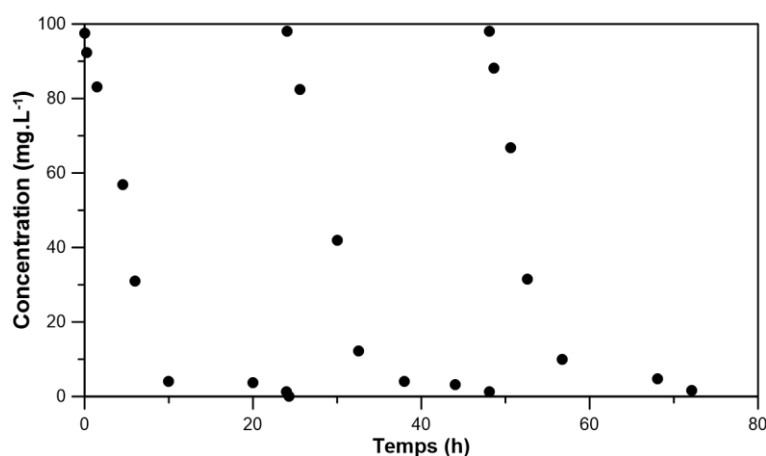


Figure D-5. Cinétiques de disparition du phénol sur plusieurs cycles d'utilisation du TiO_2 pur. concentration en catalyseur C_{cat} : 1g.L^{-1} , concentration en phénol C_0 : 100mg.L^{-1} , Intensité UV I_{UV} : 34W.m^{-2}

Selon une deuxième hypothèse, la diminution au fil des cycles des performances de *CAT.S25* peut également trouver une explication au niveau de la force de liaison existant entre le CA et le phénol. En fonction de leur nature, les liaisons correspondantes à une adsorption de type chimique irréversible empêchent et/ou limitent la désorption du phénol et son transfert vers les sites de photodégradation. Dans la présente étude, des cycles de traitement d'une durée couvrant plusieurs jours ont montré qu'à la deuxième utilisation, il était impossible d'éliminer entièrement le polluant de la solution (profil de concentration qui tend à se stabiliser vers 5mg.L^{-1} dans les conditions expérimentales de l'étude). Une certaine quantité de phénol pourrait donc être définitivement fixée dans le matériau et s'accumulerait au fur et à mesure des cycles pour diminuer les performances du catalyseur.

La baisse des performances du catalyseur CA-TiO₂ obtenue dans cette étude n'est pas un cas isolé. Des travaux tirés de la littérature conduisent à des comportements semblables sur des matériaux similaires [117,118,136,202]. Avec le méthyle orange comme polluant, l'équipe de recherche de Wang [136] a enregistré des taux de réduction des performances d'environ 7% à l'issue de la quatrième utilisation. Des taux de réduction similaires sont également obtenus par Liu et *al.*[202] qui ont travaillé sur des solutions de rhodamine B à des concentrations initiales 20 mg.L⁻¹. Les pertes de performances enregistrées dans la présente étude (environ 50 % au quatrième cycle) peuvent paraître plus importantes mais cela peut se justifier par les concentrations plus élevées en polluant qui ont été utilisées (C₀= 100 mg.L⁻¹). Aussi, contrairement aux travaux cités, le catalyseur n'a pas été séparé des solutions traitées d'un cycle au suivant. Dans ces conditions, le catalyseur reste en permanence en contact avec les produits intermédiaires de dégradation et peut être affecté par ces derniers, continuellement générés au fur et à mesure des cycles [13]. Néanmoins, les performances du catalyseur CAT.S25 restent vraiment intéressantes car il conserve environ 80% de ses performances après trois cycles d'utilisation. Enfin il convient de conserver à l'esprit que les chiffres énoncés ne correspondent pas à des valeurs intrinsèques liées à l'utilisation des catalyseurs. Ces chiffres sont en effet également reliés à la durée de la phase d'irradiation. Une augmentation de celle-ci (fixée dans l'exemple présenté à 24h) permettrait d'augmenter le niveau de régénération abaissant d'autant les pertes de performance au fil du recyclage.

D.2.3 Cycles opérés sous irradiation UV alternée

Dans la section précédente, le matériau CAT.S25 est utilisé sur plusieurs cycles pour l'élimination photocatalytique du phénol en présence de la lumière UV. Les bonnes performances enregistrées au-delà d'une première utilisation du matériau montre la capacité de ce dernier à s'auto régénérer. Une autre approche consiste à utiliser le matériau dans un premier temps comme un simple adsorbant, suivi d'une régénération photocatalytique. C'est ainsi que des expérimentations ont été réalisées en alternant des phases de traitement sans et avec lumière (Figure D-6) correspondant respectivement à des phases d'adsorption du polluant et des phases de traitement photocatalytique susceptibles d'assurer la régénération du catalyseur.

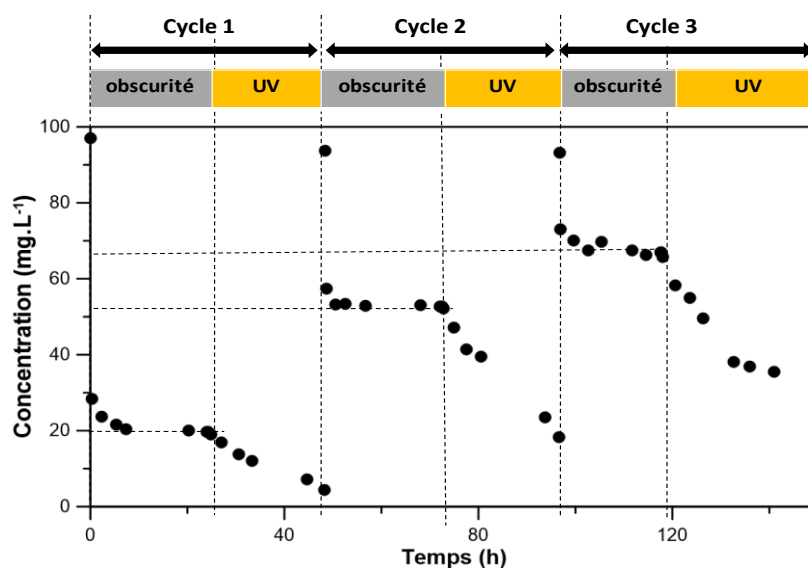


Figure D-6. Cinétiques de disparition du phénol sur plusieurs cycles d'utilisation du catalyseur CAT.S25 suivant des cycles alternés avec et sans lumière UV. concentration en catalyseur C_{cat} : 1g.L^{-1} , concentration en phénol C_o : 100 mg.L^{-1} , Intensité UV I_{UV} : 34 W.m^{-2}

Après un premier cycle d'adsorption, le traitement photocatalytique entraîne une élimination quasi-totale du polluant dans la solution, qui implique également d'après le principe d'équilibre entre les phases une désorption du phénol préalablement adsorbé. Cependant, la baisse de la capacité d'adsorption au deuxième cycle d'adsorption (Figure D-6) indique que le matériau ne s'est pas totalement régénéré et que la désorption n'est que partielle. Ces données corroborent les hypothèses énoncées à la section précédente (Section D.2.2) sur les limitations dues au transfert du polluant dans le matériau et/ou à son adsorption quasi irréversible sur certains sites du catalyseur.

Les résultats ainsi obtenus peuvent être comparés à des travaux de littérature, notamment ceux de Liu et *al.*[116] qui ont étudié la régénération photocatalytique d'un CA contenant le TiO_2 , préalablement saturé avec du phénol. Ils obtiennent pour une seconde utilisation un taux de perte de la capacité d'adsorption d'environ 25 % par rapport à la première utilisation, ce taux de perte devenant de plus en plus élevé avec le nombre de cycles. Les conclusions de leurs études relèvent que les processus de photorégénération sont limités par les vitesses de désorption et de diffusion du phénol, qui nécessitent des périodes relativement longues pour une régénération totale du catalyseur.

D.2.4 Conclusion partielle

Le catalyseur *CAT.S25* a été utilisé et testé suivant plusieurs protocoles de dépollution de solutions contenant du phénol. Ce catalyseur conserve des performances significatives au cours d'une deuxième et d'une troisième utilisation, correspondant respectivement à des taux d'élimination du polluant de 90% et 75%. Ces résultats indiquent la capacité du matériau composite à s'auto régénérer, contrairement au CA non imprégné qui ne conserve qu'environ 25% de sa capacité d'adsorption initiale au cours d'une deuxième utilisation. La capacité du catalyseur CA-TiO₂ à s'auto régénérer s'explique par les effets combinés des phénomènes de sorption et de photodégradation. L'une des interprétations de la diminution des performances du catalyseur au fil des cycles d'utilisation correspond à la limitation des vitesses de désorption et de diffusion des molécules de polluant (phénol et/ou produits de dégradation) dans la porosité du matériau *CAT.S25*. A cela pourrait s'ajouter l'adsorption « quasi irréversible » du polluant sur le matériau, empêchant ainsi la diffusion vers les centres de photodégradation. Dans tous les cas c'est la confrontation avec un modèle faisant intervenir un couplage entre sorption et photodégradation qui permettra de quantifier l'importance relative des mécanismes mis en jeu et de véritablement bien analyser le comportement de ces matériaux composites.

D.3 Modélisation de la cinétique d'élimination du phénol en solution par les catalyseurs *CAT.SX*

D.3.1 Introduction

Après avoir montré la capacité des catalyseurs *CAT.SX* à être recyclés, il est nécessaire d'envisager son utilisation dans le cadre du dimensionnement d'installations destinées au traitement de l'eau. La modélisation est un outil indispensable pour le dimensionnement des installations, notamment en ce concerne la photocatalyse hétérogène sur le TiO_2 [157,163]. La modélisation permet la transposition des conditions expérimentales de l'échelle du laboratoire à l'échelle pilote ou encore industrielle [28]. Elle permet aussi d'optimiser les conditions expérimentales pour une efficacité de traitement souhaitée. Aussi, la suite de cette étude a pour objectif de proposer un modèle robuste, qui représente au mieux les données expérimentales obtenues à partir du dispositif de laboratoire. Il s'agit d'illustrer mathématiquement et de façon cohérente les phénomènes physicochimiques qui interviennent lors des diverses étapes de traitement et qui sont en lien avec les propriétés structurales et texturales du catalyseur CA- TiO_2 . A terme, l'objectif est de disposer d'un modèle suffisamment fiable qui puisse servir pour le dimensionnement des installations solaires destinées au traitement d'eaux polluées en conditions réelles.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (modèle L-H) [131,152,203,204] (Cf. Section A.5.2.1) est très souvent la référence dans la modélisation des cinétiques en photocatalyse hétérogène, notamment sur le TiO_2 . Le modèle L-H considère qu'il existe un équilibre permanent entre la quantité de polluant adsorbé sur le catalyseur et la concentration présente dans la phase aqueuse, conformément à une constante d'équilibre (K). Pour des matériaux poreux comme les catalyseurs CA- TiO_2 , cette hypothèse peut présenter des limites car l'équilibre du polluant entre les phases solides et liquides est perturbé en permanence par les limitations de transfert de polluant, notamment dans la porosité du matériau (Figure D-4). Ainsi, en plus de la prise en compte de la vitesse de dégradation proposée par L-H, il est important de considérer la limitation due au transfert du polluant depuis la solution jusqu'au site d'adsorption et/ou de dégradation sur le TiO_2 .

Cette section présente le formalisme d'un nouveau modèle qui tient compte véritablement du couplage sorption/photocatalyse dans le fonctionnement des matériaux composites CA- TiO_2 . Les profils simulés de concentrations du phénol dans la phase liquide directement issus du modèle sont ensuite comparés aux profils expérimentaux.

D.3.2 Modélisation des cinétiques d'élimination du phénol par les catalyseurs CAT.SX

La démarche consiste à mettre en équation la variation de la concentration du polluant dans la solution en effectuant un bilan matière autour des différentes phases en présence. Des modèles cinétiques de photominéralisation basés sur l'approche « bilan matière » sont déjà cités dans la littérature sur des systèmes de traitement différents de celui étudié dans cette étude. Goetz *et al.* [162,163] ont utilisé cette approche pour modéliser les profils de cinétiques de disparition du dichlorophénol dans un système constitué d'un photoréacteur et d'une cellule d'adsorption sur CA, placés en série [162]. Le média photocatalytique qu'ils utilisent est constitué du TiO_2 supporté sur de la cellulose. Sannino *et al.* [157] utilise cette même approche pour modéliser la photominéralisation du bleu de méthylène par le TiO_2 en suspension. En revanche, des travaux publiés appliquant cette méthodologie aux catalyseurs CA- TiO_2 , n'ont pas été trouvés dans la littérature. Après la description de la méthodologie et des hypothèses liées à l'écriture du modèle, les résultats de simulation seront ensuite comparés aux données expérimentales obtenues au niveau du laboratoire.

D.3.2.1 Etablissement du modèle

En photocatalyse hétérogène, le couplage des deux phénomènes d'adsorption et de photodégradation doit être mis en exergue dans la modélisation des mécanismes.

D.3.2.1.1 Modélisation des vitesses de sorption et des conditions d'équilibre.

L'adsorption est une propriété essentielle des catalyseurs CA- TiO_2 . La Figure D-7 est une illustration schématique des différentes étapes du phénomène d'adsorption, nécessaires pour transporter le polluant de la solution jusqu'au site de photodégradation (NPs- TiO_2).

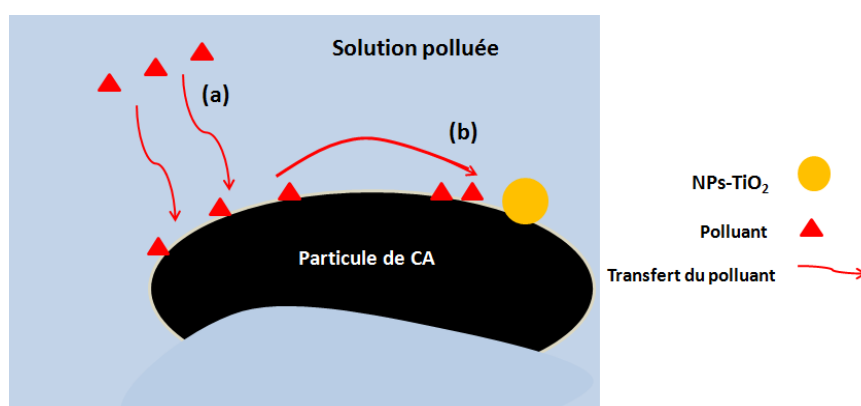


Figure D-7. Illustration schématique du transfert du polluant (a) de la solution vers le catalyseur CA- TiO_2 puis (b) du site d'adsorption vers les centres photoréactifs représentés par les NPs- TiO_2

Le polluant migre dans un premier temps de la solution jusqu'au voisinage de la surface du catalyseur (Figure D-7.a), puis est transféré par diffusion à la surface du catalyseur vers les NPs-TiO₂ (Figure D-7.b). La vitesse de déroulement de ces différentes étapes dépend d'un certain nombre de paramètres comme les conditions hydrodynamiques, l'énergie de sorption et la porosité de l'adsorbant [47,81,82]. Ainsi, un modèle représentatif devrait tenir compte de tous ces aspects, afin d'intégrer le transfert du polluant vers l'interface du solide, qui influence par la suite le bilan matière local à l'échelle d'une particule de l'adsorbant.

La cinétique d'adsorption dans les grains d'adsorbant est très souvent abordée par des modèles simplifiés de type LDF (Linear Driving Force). Proposé pour la première fois par Gleuckauf et Coates (1947), le modèle LDF a très souvent été utilisé avec succès dans la littérature pour le dimensionnement de procédés d'adsorption [205]. C'est un modèle simple et cohérent d'un point de vue physique, qui considère que les vitesses de transfert sont gouvernées par une force motrice liée à la différence entre la quantité moyenne de l'élément adsorbé à un moment donné et la quantité qui serait adsorbée à l'équilibre. Le modèle LDF s'adapte bien aux phénomènes d'adsorption dans les solides microporeux et peut donc être utilisé pour les catalyseurs CA-TiO₂. Pour l'adsorption dans les solides microporeux, le modèle de LDF est donné par la relation de l'Équation D-1[28],

$$\frac{\partial \bar{q}_t}{\partial t} = k_{ads}(q_e - \bar{q}_t) \quad \text{Équation D-1}$$

\bar{q}_t (mg.g⁻¹) la quantité moyenne du composé adsorbée par la particule, q_e (mg.g⁻¹) la quantité adsorbée en équilibre avec la concentration en phase liquide C (donnée par l'isotherme d'adsorption, k_{ads} (s⁻¹) le coefficient de cinétique global ou de transfert de matière.

En appliquant le formalisme de type LEF autour des grains d'adsorbant théoriquement sphérique, Yang [79] a montré qu'il existe une relation directe entre la valeur du coefficient de transfert de matière (k_{ads}), la diffusivité dans la particule et la taille des grains Équation D-2.

$$k_{ads} = \frac{15D_e}{R_p^2} \quad \text{Équation D-2}$$

D_e (m².s⁻¹) la diffusivité effective dans le milieu microporeux, R_p (m) le rayon d'un grain d'adsorbant.

L'Équation D-1 reste cependant la base du formalisme du modèle LDF. Les modèles de type LFD ne sont que des approximations des modèles de Fick originaux. Ils sous-estiment

les quantités adsorbées aux temps très courts mais permettent d'obtenir des résultats acceptables aux temps suffisamment longs. Malgré cela, les résultats sont généralement satisfaisants, et ces approximations sont suffisantes pour simuler les vitesses d'adsorption. C'est donc ce formalisme qui a été retenu pour modéliser les phénomènes d'adsorption sur les matériaux composites CA-TiO₂.

L'Équation D-1 représente également le bilan matière appliqué à la phase adsorbée. Il est complété par le bilan matière appliqué au phénol autour de la phase liquide qui tient compte de la concentration en composite dans la suspension. La description des flux de matière uniquement basée sur les phénomènes d'adsorption s'illustre par le système d'Équation D-3.

$$\begin{cases} \frac{dC_t}{dt} = -k_{ads} \times C_{cat} \times (q_e - \bar{q}_t) \\ \frac{d\bar{q}_t}{dt} = k_{ads} \times (q_e - \bar{q}_t) \end{cases} \quad \text{Équation D-3}$$

Avec C_t (mg.L⁻¹) la concentration du polluant dans la solution, C_{cat} (g.L⁻¹) la concentration en composite.

Il est important de noter que ce formalisme permet dans son principe de décrire indifféremment une phase d'adsorption ; lorsque la concentration en phase adsorbé est supérieure à la concentration qui serait en équilibre avec la phase liquide ; mais aussi une phase de désorption ; lorsque la concentration en phase adsorbée est inférieure à la concentration qui serait en équilibre avec la phase liquide. C'est donc une écriture souple qui permettra sans aucun ajustement de simuler les évolutions des profils de concentrations lors de phase d'adsorption ou de désorption.

D.3.2.1.2 Photodégradation du polluant adsorbé

La réaction de photocatalyse hétérogène est basée sur la production des paires d'électron-trou après excitation du TiO₂ par la lumière UV, suivie par la formation des radicaux hydroxyl (OH•). Ces derniers réagissent ensuite avec le polluant en présence pour conduire à sa minéralisation (Cf. section A.3.4.1). Les avis restent encore partagés entre les auteurs sur le « lieu » exacte de la rencontre entre les radicaux hydroxyl et les molécules de polluant, à savoir dans la solution au voisinage direct du matériau photo-activé ou en phase adsorbée et préférentiellement à la surface du catalyseur [49, 61]. Une modélisation fine des mécanismes mis en jeu nécessiterait de différencier précisément les sites de dégradation en

fonction de leur exposition aux rayons lumineux. Gardons à l'esprit que les NPs-TiO₂ sur les catalyseurs *CAT.SX* sont essentiellement localisées dans la porosité externe, selon les données obtenues de la caractérisation morphologique et texturale. De manière simplifiée et en accord avec la description des vitesses de sorption, il a été retenu comme hypothèse de travail que la vitesse de minéralisation était d'ordre 1 par rapport à la quantité moyenne adsorbée dans la particule. Avec cette hypothèse l'expression de la vitesse de dégradation (r) est donnée par l'Équation D-4.

$$r = k_r \cdot \bar{q}_t \quad \text{Équation D-4}$$

k_r (s⁻¹) étant la « constante » de vitesse qui dépend de la capacité du catalyseur à produire les radicaux hydroxyles dans les conditions de son utilisation.

Il est clairement établi dans la littérature que cette production de radicaux est liée aux conditions d'irradiations auxquelles sont soumises les particules de matériau photo-actif [8]. L'ensemble des expérimentations réalisées dans le cadre de ce travail ont été effectuées dans des conditions d'irradiations maîtrisées et constantes (irradiation à la surface de la suspension $I_{UV} = 34 \text{ W.m}^{-2}$) et pour des teneurs identiques en catalyseur ($C_{cat} = 1 \text{ g.L}^{-1}$). Il est donc cohérent dans le cadre limité des essais réalisés de considérer k_r comme une véritable constante de vitesse.

Plus généralement l'évolution de k_r en fonction des conditions d'irradiations peut être représentée comme directement proportionnelle aux conditions moyennes d'irradiation des particules dans la suspension, approchées par l'Équation D-5.

$$k_r = \alpha \cdot \left(\frac{S}{V} \cdot I_{UV} \right) \quad \text{Équation D-5}$$

Avec S (m²) la surface de la solution irradiée et V (m³) le volume de la solution irradiée et α constante de vitesse indépendante de l'intensité (m³.J⁻¹).

Cette écriture permet de rendre compte efficacement et simplement de l'influence de l'intensité d'irradiation. Elle ne constitue néanmoins que l'exemple le plus simple de dépendance, d'autre type de formulation reliant la « constante de vitesse » à l'irradiation sont en effet possible [42]. Dans tous les cas, la validation de la fonction k_r (I_{UV}) demande d'effectuer des séries d'expériences sous différentes conditions d'irradiations, ce qui n'entre pas dans le cadre de ce travail. L'objectif essentiel de l'étude menée est en effet de tester la réalité de la régénération de l'adsorbant via un effet photocatalytique. C'est donc sur ce point,

qui impose d'effectuer des cycles successifs tels que décrits dans la Section D.2, que l'effort de recherche a principalement porté. De manière à conserver une écriture et un traitement facile à généraliser, l'Équation D-5 a été appliquée. Il convient néanmoins de conserver à l'esprit que sa validation sera à réaliser postérieurement par des expériences complémentaires.

La prise en compte de la vitesse de dégradation (Équation D-4) dans les bilans matière précédemment effectués (Équation D-3) conduit à l'expression ci-dessous (système d'Équation D-6), qui rend compte de l'évolution des quantités adsorbées et des concentrations de phénol dans la solution :

$$\begin{cases} \frac{dC_t}{dt} = -k_{ads} \times C_{Cat} \times (q_e - \bar{q}_t) \\ \frac{d\bar{q}_t}{dt} = k_{ads} \times (q_e - \bar{q}_t) - \alpha \cdot (S/V) \cdot I_{UV} \cdot \bar{q}_t \end{cases} \quad \text{Équation D-6}$$

A noter que ce système de deux équations différentielles ordinaires permet de rendre compte des phases d'adsorption seule sans activité photocatalytique ($I_{UV} = 0$) mais aussi des phases de régénération par désorption du phénol lorsque la concentration de ce polluant dans la phase liquide implique un terme $(q_e - \bar{q}_t)$ négatif.

Les conditions d'équilibre entre phase liquide et adsorbée sont directement données par les équations des isothermes des différents catalyseurs déterminées et développées dans la section C.3.1.

La détermination des profils de concentration du polluant dans les phases liquide et adsorbée s'obtient par résolution des équations différentielles qui demande la connaissance des deux paramètres k_{ads} et α , caractéristiques des matériaux composites.

D.3.2.1.3 Détermination des coefficients du modèle k_{ads} et α

La détermination des deux paramètres k_{ads} et α se fait par une optimisation (à l'aide du logiciel MATLAB[®]) basée sur la minimisation d'un critère (Équation D-7) qui correspond à l'erreur relative entre les concentrations simulées et celles obtenues expérimentalement.

$$CRIT = \min \left[\frac{1}{n_{exp}} \sum_1^{n_{exp}} \sqrt{\left(\frac{C_{exp} - C_{calc}}{C_{exp}} \right)^2} \right] \quad \text{Équation D-7}$$

Avec C_{exp} et C_{calc} (mg.L⁻¹), respectivement les concentrations expérimentales et simulées en polluant.

La résolution numérique du système d'Équation D-6 est réalisée en considérant les conditions initiales suivantes à $t = 0$, $\bar{q}_t = 0$ et $\bar{C}_t = C_0$. C_0 étant la concentration initiale de la solution polluée (100 mg.L⁻¹).

Les paramètres k_{ads} et α optimisés ont également permis de simuler les profils cinétiques sur plusieurs cycles d'utilisation du catalyseur. A cet effet, les valeurs de \bar{q}_t et C_t sont réinitialisées d'un cycle n à un cycle $n+1$ conformément aux Equations D-8, D-9 et D-10.

$$t_0(n+1) = t_f(n) \quad \text{Équation D-8}$$

$$C_0(n+1) = C_0(n) \quad \text{Équation D-9}$$

$$\bar{q}_0(n+1) = \bar{q}_f(n) \quad \text{Équation D-10}$$

\bar{q}_0 et \bar{q}_f représentant respectivement les capacités d'adsorption initiales et finales.

Les valeurs optimales des paramètres k_{ads} et α sont déterminées en appliquant le critère susmentionné (Équation D-7) à l'ensemble des données expérimentales obtenues de différents catalyseurs CAT.SX, et sur un cycle unique d'utilisation. Les valeurs optimales obtenues sont les suivantes :

$$k_{ads} : 9,02.10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$\alpha : 100,5.10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-1}.$$

Aucun ajustement n'a été opéré par la suite. L'ensemble des simulations effectuées a été réalisé avec ces deux valeurs pour les coefficients k_{ads} et α , notamment les simulations de cyclage.

D.3.2.2 Résultats expérimentaux et simulations

Avec des valeurs uniques des paramètres k_{ads} et α , plusieurs séries de résultats expérimentaux ont été testées pour évaluer l'applicabilité et la sensibilité du modèle face aux variations des conditions opératoires. Les résultats de simulation obtenus sur des matériaux de différentes compositions (différents teneurs en TiO₂) seront présentés dans un premier temps, suivis des simulations obtenues avec plusieurs concentrations initiales en polluant (C_0). Les simulations de cinétiques obtenues sur plusieurs cycles d'utilisation seront enfin présentées.

D.3.2.2.1 Simulation sur des matériaux de différentes compositions.

La Figure D-8 présente sur les mêmes graphes les résultats expérimentaux et les courbes simulées des cinétiques de photocatalyse et d'adsorption obtenues sur 03 catalyseurs *CAT.SX*.

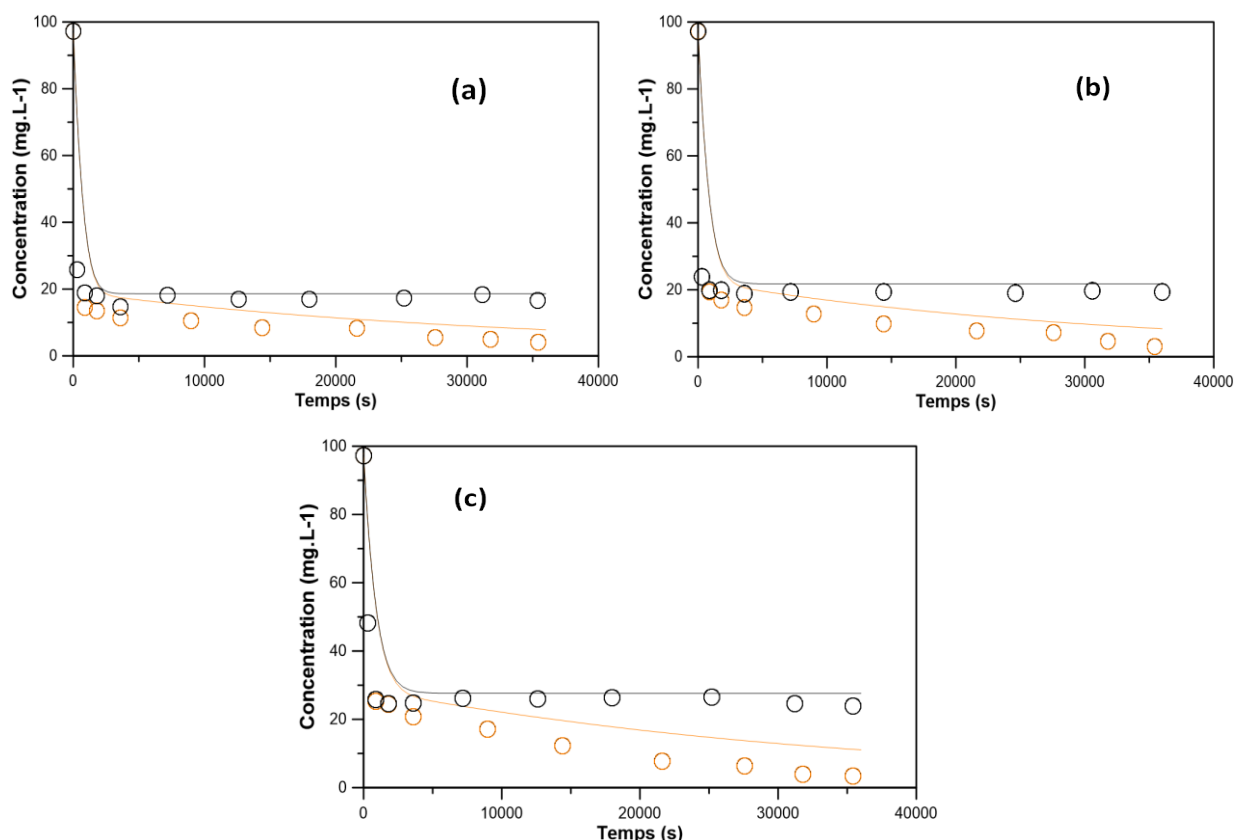


Figure D-8. Données expérimentales (○) et courbes simulées (—) des cinétiques d'adsorption (en noir) et photodégradation (en jaune) du phénol par les catalyseurs *CAT.SX* de teneurs en TiO₂ (a) 14 %, (b) 25 % et (c) 34 %.

D'une manière générale, les courbes simulées sont relativement représentatives des points expérimentaux. Les deux phases caractéristiques décrites par les cinétiques de photocatalyse sont bien représentées par les courbes de simulation : la première phase de vitesse rapide durant laquelle l'adsorption est prépondérante et qui dure environ 1h, et la seconde phase de vitesse faible. Ces résultats montrent que le modèle permet de rendre compte de manière correcte de la double fonctionnalité des matériaux *CAT.SX*, à savoir l'adsorption et la photocatalyse qui jouent tous les deux un rôle majeur dans le fonctionnement du catalyseur.

En revanche le modèle L-H, couramment utilisé pour modéliser les cinétiques de photocatalyse hétérogène, ne tiens pas compte de la vitesse d'adsorption du polluant sur le matériau. Appliqué sous sa forme linéaire (Équation A-26), ce modèle a donné des résultats

peu satisfaisants avec les données expérimentales des matériaux *CAT.SX* élaborés dans cette étude (Annexe D-1). Ce qui montre qu'il est peu adapté pour illustrer le double phénomène adsorption/photodégradation mise en évidence dans les catalyseurs *CAT.SX*.

Un autre avantage du modèle numérique mis sur pied est la possibilité de simuler le simple transfert de polluant par sorption de la phase liquide vers la phase adsorbée qui s'opère en absence de la lumière. Dans ce cas, l'intensité de la lumière (I_{UV}) est nulle, le catalyseur *CAT.SX* se comporte comme un simple adsorbant. Tels que le montre la Figure D-8, les courbes simulées d'adsorption décrivent également les données expérimentales de façon satisfaisante.

D.3.2.2.2 Simulation des cinétiques de dégradation dans des solutions polluées à différentes concentrations initiales en phénol

La Figure D-9 présente les courbes simulées et les données expérimentales de cinétiques obtenues sur des solutions de phénol de concentrations initiales 50, 100, 150 et 200 mg.L^{-1} .

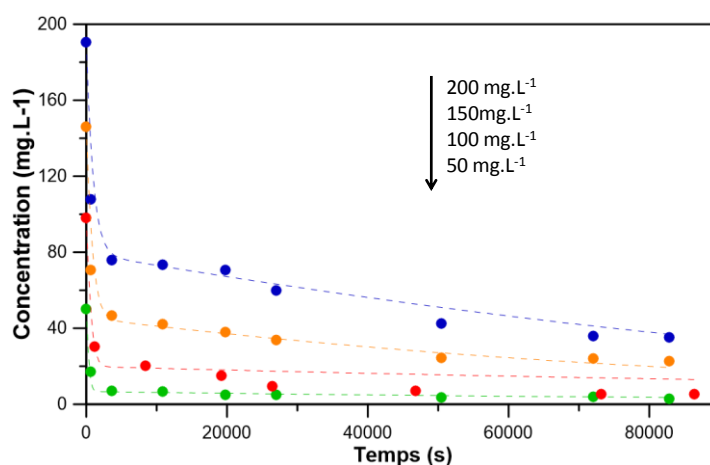


Figure D-9. Données expérimentales (●) et profils simulés (courbes pointillées) de la variation de la concentration en phénol sur le catalyseur *CAT.S25* soumis à différentes concentrations en phénol :

Les données modélisées décrivent correctement le comportement du catalyseur *CAT.S25* soumis à des solutions de différentes charges en polluant. Ces résultats montrent que le modèle peut s'adapter à des systèmes réels de traitement avec le niveau de pollution des eaux qui change d'un endroit à l'autre, d'une période à une autre. Il est donc important d'avoir des modèles de procédés qui tiennent compte de cette fluctuation. Ce résultat démontre la robustesse du formalisme proposé qui permet de rendre compte du comportement des catalyseurs sur une large plage d'utilisation.

D.3.2.2.3 Simulation sur plusieurs cycles

La Figure D-10 présente les données simulées et expérimentales du profil cinétique du polluant sur quatre cycles successifs d'utilisation du catalyseur CAT.S25.

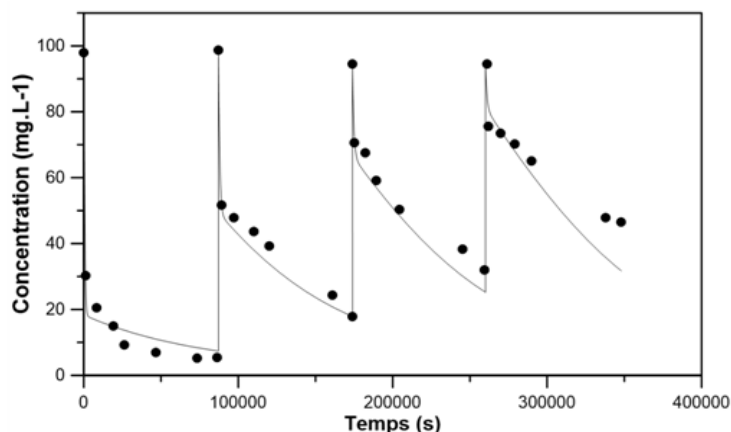


Figure D-10. Données expérimentales (●) et profil simulé (courbe continue) de la variation de la concentration en phénol sur plusieurs cycles d'utilisation du catalyseur CAT.S25 soumis à un éclairage UV continu

D'une manière générale, les courbes de simulation sont assez représentatives des données expérimentales. Les hypothèses formulées du modèle s'appliquent donc également sur plusieurs cycles d'utilisation du catalyseur.

La Figure D-11 présente la courbe correspondante de variation de la quantité de polluant sur la phase solide représentée par le catalyseur. Une telle courbe présente un intérêt particulier car elle permet de connaître à un moment donné la charge en polluant du catalyseur, cette dernière étant expérimentalement difficile à déterminer. Chaque cycle est caractérisé par une montée brusque de la quantité adsorbée de polluant, suivie d'une seconde phase de diminution progressive de la charge polluante contenue sur le matériau. Cette première phase corrobore les discussions de la section C.5 qui ont montré des cinétiques de photocatalyse marquées par une première phase (de courte durée) d'adsorption prépondérante, d'où la montée brusque de la charge du polluant sur le catalyseur au début de chaque cycle (Figure D-11). C'est une fois l'état de pseudo équilibre d'adsorption atteint que les phénomènes de photocatalyse deviennent prépondérants pour occasionner la diminution de la quantité de polluant adsorbé par le catalyseur.

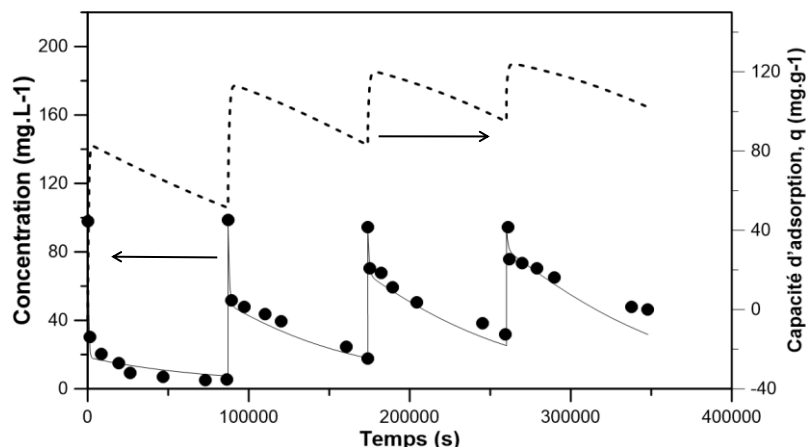


Figure D-11. Données expérimentales (●) et profils simulés de la variation de la concentration en phénol (courbe continue) et de la capacité d'adsorption (courbe pointillée) du catalyseur CAT.S25 soumis à plusieurs cycles d'utilisation sous éclairage UV continu

Les utilisations successives correspondent donc à des cycles de charges puis de décharges du polluant qui traduisent la capacité du catalyseur à se régénérer d'un cycle au suivant. La Figure D-11 montre également que les cycles de décharges n'aboutissent pas à l'élimination totale du polluant sur le matériau, d'où la diminution des performances avec le nombre de cycles d'utilisation. Par ailleurs, la similitude des profils de décroissance de concentration (dans les phases liquide et adsorbée) indique que dans les conditions expérimentales retenues, c'est la dégradation photocatalytique, trop lente par rapport au temps imparti, qui semble empêcher une régénération importante du composite au cours des différents cycles. En effet, si la concentration en phase liquide est proche de zéro à la fin du premier traitement, ce n'est plus le cas par la suite (cycle 2, 3, 4....) et cette concentration ne cesse d'augmenter. La conséquence de cette augmentation de la concentration dans la phase liquide en fin de traitement est l'augmentation de la quantité adsorbée de polluant.

Il est important de noter que ce phénomène ne doit en aucun cas être considéré comme rédhibitoire. Il indique uniquement que pour la gamme de composite élaborée et pour les conditions expérimentales retenues (concentration en polluant, teneur en catalyseur, niveau d'irradiation, temps de traitement), c'est la dégradation photocatalytique qui représente le phénomène limitant. Mathématiquement, la vitesse limitée des réactions de dégradation se traduit par une faible valeur de la constante de vitesse ($k_r = 7,035.10^{-6} \text{ s}^{-1}$) obtenue à partir de l'Équation D-5. La valeur de k_r est très inférieure par rapport au paramètre k_{ads} lié à la vitesse d'adsorption ($k_{ads} = 9,02.10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Augmenter le pourcentage massique de TiO_2 dans le composite, modifier la taille des particules pour améliorer l'utilisation du rayonnement,

augmenter la durée des phases de traitement sous rayonnement, sont des moyens qui à terme permettront d'améliorer le taux de régénération.

Une simulation satisfaisante des cinétiques expérimentales est également obtenue sur les expériences avec irradiation UV alternée, tel qu'illustré par la Figure D-12.

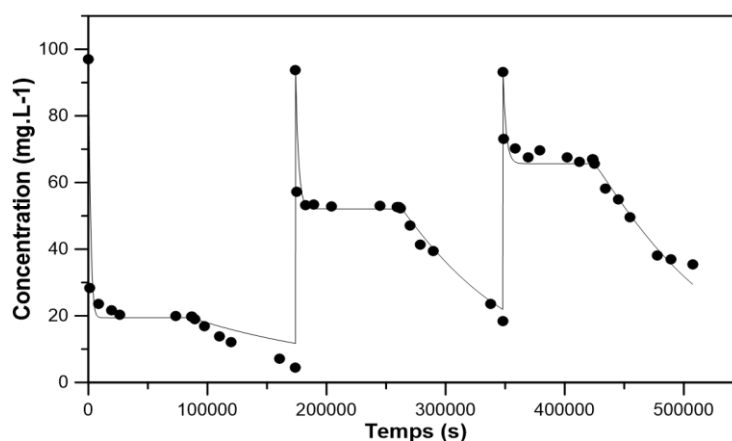


Figure D-12.Données expérimentales (●)et profil simulée(courbe continue) de la variation de la concentration en phénol sur plusieurs cycles d'utilisation du catalyseur CAT.S25 soumis à un éclairage UV alterné

Les cinétiques d'adsorption (en absence de lumière UV) sur plusieurs cycles d'utilisation sont également bien décrites par le modèle (Figure D-13).

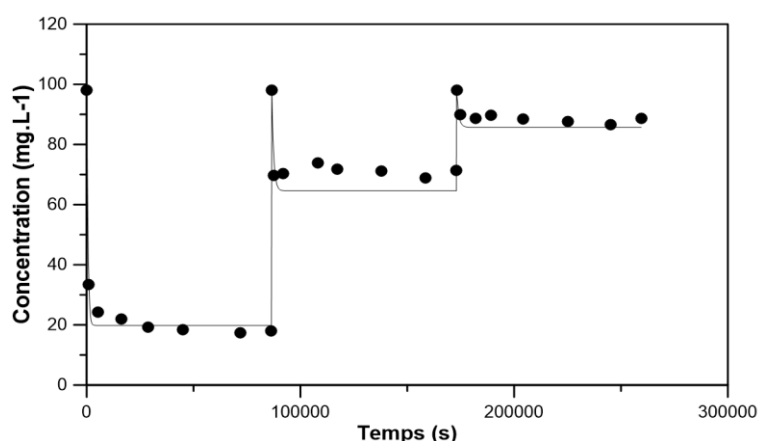


Figure D-13.Données expérimentales (●) et profil simulé(courbe continue) de la variation de la concentration en phénol sur plusieurs cycles d'utilisation du catalyseur CAT.S25 en absence de lumière UV

Outre la stabilisation de la concentration en polluant pendant les phases non éclairées à l'UV, les équilibres d'adsorption peuvent par ailleurs s'observer au niveau de la quantité simulée de polluant adsorbée sur le catalyseur (Figure D-14). La quantité adsorbée de polluant

atteint des plateaux à chaque phase d'adsorption et le catalyseur se décharge ensuite d'une partie du polluant adsorbé à chaque passage d'un cycle non éclairé à un cycle éclairé par l'UV.

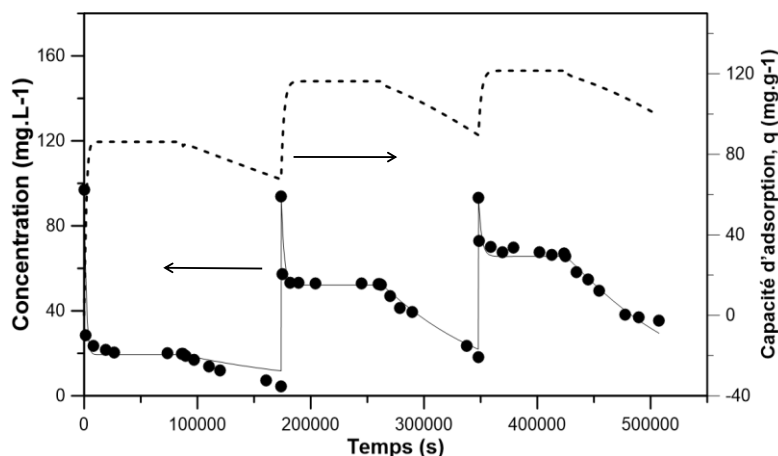


Figure D-14. Données expérimentales (●) et courbes simulées de la variation de la concentration en phénol (courbes continues) et de la capacité d'adsorption (courbes pointillées) du catalyseur CAT.S25 soumis à plusieurs cycles d'utilisation sous éclairage UV alterné

En revanche en absence de lumière, il se passe uniquement une accumulation du polluant au fil des cycles (Figure D-15), entraînant une saturation rapide du matériau qui atteint très tôt sa capacité d'adsorption maximale (q_{max}).

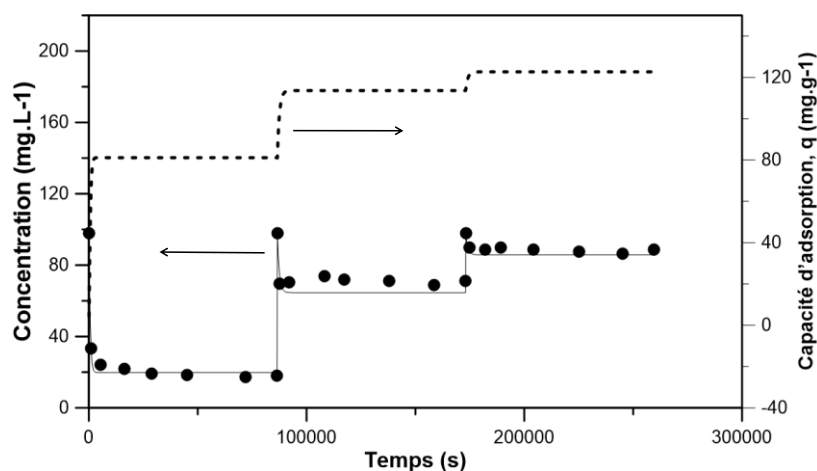


Figure D-15. Données expérimentales (●) et courbes simulées de la variation de la concentration en phénol (courbes continues) et de la capacité d'adsorption (courbes pointillées) du catalyseur CAT.S25 soumis à plusieurs cycles d'utilisation en absence de lumière UV

Dès le deuxième cycle, la valeur de la quantité adsorbée de polluant (q) sur le catalyseur a déjà quasiment atteint la valeur maximale ($q_{max} = 126 \text{ mg.g}^{-1}$) (Tableau C-2) pour définitivement se saturer.

L'ensemble des comparaisons réalisées sur des cycles opérés selon diverses conditions de fonctionnement (cycles sous irradiation UV continue, irradiation alternée et cycles sans irradiation) ; tendent comme dans la section précédente à démontrer la robustesse du modèle. Ce dernier permet de rendre compte pour l'ensemble de ces conditions opératoires et de manière correcte des profils de concentration en phénol dans la phase liquide.

D.3.3 Illustration schématique de l'élimination du phénol par les catalyseurs CAT.SX

Le couplage des deux phénomènes adsorption/photodégradation dans les matériaux CA-TiO₂ a plusieurs fois été cité dans la littérature et des illustrations mécanistiques ont été proposées par certains auteurs. Zhang *et al.* [17] ont proposé un schéma de mécanisme qui met en avant l'importance des propriétés d'adsorption des matériaux CA-TiO₂, à savoir leur capacité à retenir le polluant adsorbé jusqu'à sa minéralisation totale. Quelques années plus tard, l'équipe de Liu [126] illustre la décomposition du phénol sur un matériau CA-TiO₂ constitué de NPs-TiO₂ localisées sur les surfaces externes du CA, plus accessibles au rayonnement UV. Cependant, le véritable rôle joué par la porosité des matériaux CA-TiO₂ est très peu abordé dans les mécanismes menant à la dégradation du polluant.

Les matériaux CAT.SX ont présenté une porosité importante, peu dégradée par la présence des NPs-TiO₂, restées localisées à la surface du matériau (Figure D-16).

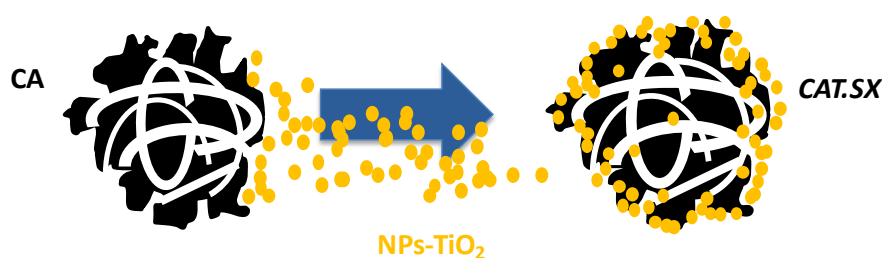


Figure D-16. Illustration schématique de la fixation du TiO₂ sur la porosité externe du charbon actif pendant la synthèse des catalyseurs CAT.SX,

Un nouveau schéma mécanistique est proposé sur la base de cette « architecture » spécifique, et soutenu par les profils de cinétiques d'élimination du phénol. Les voies chimiques réactionnelles de dégradation du phénol (notamment la formation des produits intermédiaires de dégradation) étant déjà bien documentées [156,195], cet aspect n'est pas pris en compte dans le mécanisme qui est proposé (Figure D-17).

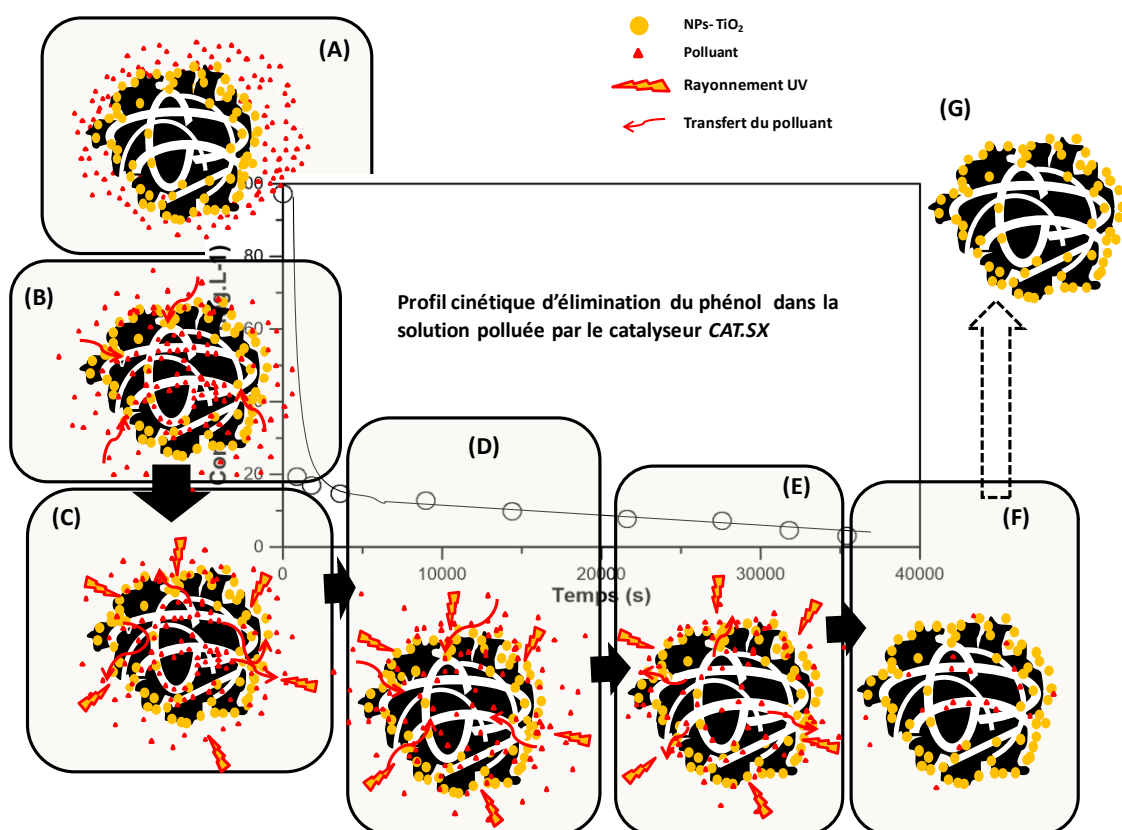


Figure D-17. Illustration schématique de l'élimination d'un polluant par le catalyseur CAT.SX

Pendant la première phase dite de vitesse rapide du profil cinétique, il existe un gradient de concentration en polluant élevé entre la solution polluée et les grandes surfaces d'adsorption développées dans le catalyseur (étape A). Ce gradient est à l'origine d'un transfert rapide du polluant de la solution vers le catalyseur. La faible taille des molécules de phénol ($< 0,6$ nm) leur permet d'atteindre la porosité interne du catalyseur, où se trouvent les plus grandes surfaces d'adsorption (étape B). La vitesse de transfert du polluant est assez élevée pour ne pas permettre au TiO_2 resté en surface, de les dégrader immédiatement (Figure D-17). En effet, d'après les valeurs calculées des constantes de vitesse k_{ads} et k_r , l'adsorption du phénol est 100 fois plus rapide que sa photodégradation. La constante de vitesses d'adsorption élevée se traduit graphiquement par la première phase de diminution rapide observée sur les différentes courbes de cinétique. Gardons à l'esprit que d'après le formalisme LDF, la constante de vitesse (k_{ads}) tient compte du transfert de matière dans la porosité de l'adsorbant. Les molécules de polluants diffusent dans la porosité interne du composite où se trouvent les surfaces d'adsorption développées par le CA.

Les transferts se font jusqu'à une situation d'équilibre entre la quantité adsorbée de polluant et la concentration restée en solution, ce qui réduit de façon considérable les

phénomènes d'adsorption. L'équilibre à ce stade n'est que temporaire car les phénomènes de photominéralisation interviennent pour réguler les transferts du polluant dans le composite (étape C, D et E). La photominéralisation du polluant se déroulant au niveau des NPs-TiO₂ situées sur la porosité externe du catalyseur, les molécules de phénol préalablement adsorbées dans les pores internes diffusent ensuite vers les pores externes pour être dégradées (étape C). Le catalyseur progressivement « déchargé » devient à nouveau capable d'adsorber les molécules de polluant restées en solution (étape D), mais cette fois au rythme limité de la vitesse de photodégradation (constante de vitesse k_r faible), d'où les secondes phases de vitesses lentes des courbes de cinétiques. Le flux de polluant dans les deux sens (vers l'intérieur ou vers l'extérieur de la porosité interne) corrobore avec le formalisme du modèle présenté à la section précédente, dont la souplesse permet de décrire à la fois des phases d'adsorption et de désorption. Ainsi, les différents flux de polluants autour du catalyseur entraînent la variation dans le temps des quantités moyennes de polluant adsorbées (\bar{q}_t), considérées dans le modèle mathématique établi plus haut.

Le mécanisme établi (Figure D-17) indique une élimination du polluant aussi bien dans la solution polluée que sur le catalyseur, permettant une utilisation de ce dernier sur plusieurs cycles d'utilisation. Cependant, même si les performances des catalyseurs *CAT.SX* sont globalement satisfaisantes, ils ont tous de même montré une baisse de performances au fil des cycles d'utilisation, les conditions expérimentales de l'étude n'ayant pas permis d'éliminer tous le polluant adsorbé dans le catalyseur (étape F). Le processus d'auto régénération serait total si le phénol arrivait à être totalement éliminé du catalyseur (étape G).

D.4 Evaluation technico économique des performances du catalyseur *CAT.SX* dans une installation de traitement par voie solaire d'une eau polluée par le phénol

D.4.1 Introduction

Les catalyseurs *CAT.SX* ont permis d'éliminer la quasi-totalité du phénol contenu dans une solution polluée de phénol, de concentration 100 mg.L^{-1} . Ces matériaux peuvent être utilisés plusieurs fois successivement sans passer par une étape supplémentaire de régénération thermique. Environ 80 % des performances du catalyseur sont maintenus au cours de la troisième utilisation, permettant une utilisation sur des longues durées de traitement d'effluents pollués par des polluants biorécalcitrants. Cette section porte sur une approche technico économique d'un système en batch utilisant les matériaux *CAT.SX*, et destiné au traitement solaire de l'eau dans un contexte subsaharien. Outre les aspects purement techniques, l'évaluation économique permet de connaître le niveau d'applicabilité d'une technique ou d'un procédé dans un contexte réel donné [21,197,206]. L'option de l'utilisation du catalyseur *CAT.SX* est comparée à d'autres schémas technico-économiques à savoir les traitements par le CA simple et par le TiO_2 , trouvés dans la littérature.

D.4.2 Critères technico économiques

D.4.2.1 Critères techniques

Même si les procédés d'oxydation avancée (POA) sont utilisables sur plusieurs types d'applications, ils sont surtout mieux indiqués pour le traitement des eaux usées contaminées par des polluants biorécalcitrants ou persistants [52,207,208]. L'évaluation technico économique est réalisée sur une installation destinée au traitement d'un effluent résiduaire, pollué par du phénol à une concentration de 100 mg.L^{-1} . Cette concentration peut se retrouver dans les rejets de certaines industries chimiques [47] et pharmaceutiques [208] et être à l'origine de la pollution des ressources en eau souterraines et de surface. L'estimation des calculs autour de la station est réalisée avec pour objectif de réduire de 80 % la concentration du polluant, soit une concentration de 20 mg.L^{-1} à la sortie de la station.

Afin d'atteindre cet objectif, les résultats obtenus sur les expériences de laboratoire et présentés plus haut dans la section D.2., ont été transposés à l'échelle d'une station de traitement de taille moyenne. La transposition est faite en gardant constant le rapport S/V , S (m^2) et V (m^3) étant respectivement la surface et le volume irradié de la solution traitée. Le

rapport $S/V \approx 20\text{m}^{-1}$ ayant été utilisé pour les expériences de laboratoire, est donc également considéré pour le système estimé, de même que la concentration en catalyseur ($C_{\text{cat}} = 1\text{g/l}$). Toutefois, afin d'optimiser la collecte du rayonnement solaire, l'installation à évaluer est constituée de photoréacteurs équipés de collecteurs CPC (Compound Parabolic Collector). En effet, les CPC (schéma présenté en Annexe D-1) sont des collecteurs placés en face arrière de réacteurs cylindriques, dont la géométrie permet l'irradiation uniforme des surfaces du photoréacteur [42,208]. Dans le système à évaluer, l'eau polluée contenant le catalyseur sous forme de suspension circule en boucle dans le réacteur soumis au rayonnement solaire. En fixant la capacité de traitement (V_C) à 30 m^3 et en considérant le rapport S/V susmentionné, l'installation présente une surface irradiée de 300 m^2 avec 50% du volume traité soumis au rayonnement de manière permanente. Ces chiffres correspondent assez bien aux critères de dimensionnement applicables aux installations CPC [206].

En Afrique subsaharienne, il est enregistré un niveau d'ensoleillement moyen d'environ $2000\text{ KWh.an}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (Annexe D-3). Sur une base journalière, ce niveau d'ensoleillement permettrait en moyenne de garantir 8 h d'irradiation UV d'intensité au moins égale à 34 W.m^{-2} . Considérant ce taux d'irradiation utilisé à la petite échelle de laboratoire et les temps de traitements enregistrés, la durée moyenne de traitement (T_t) est évaluée à 15 heures, nécessaires pour éliminer 80% de la pollution de l'eau contaminée par le phénol ($C_o = 100\text{ mg.L}^{-1}$). Au regard de la capacité d'auto régénération des catalyseurs *CAT.SX*, ils s'utiliseront trois fois de suite pour trois traitements successifs.

Le volume d'eau traitée annuellement (V_t) est fonction du nombre journalier de batch, obtenu par la différence entre la durée de travail journalier (T_w) et la durée de traitement (T_t). L'expression de V_t étant donnée par l'Équation D-11.

$$V_t = V_C \frac{T_w}{T_t} . D \quad \text{Équation D-11}$$

V_t et V_C en m^3 ; T_w et T_t en h et D en jours.

D.4.2.2 Critères économiques

L'évaluation du coût unitaire de traitement (par m^3) pour cette installation a été adaptée de quelques travaux publiés dans la littérature, notamment ceux de Carra et *al.*[52], Santos-Juanes Jordá et *al.*[207] et Alalm et *al.*[208]. D'une manière générale, le coût global de traitement est constitué du coût d'amortissement et du coût opérationnel.

La formule du coût d'amortissement AC (€. m^{-3}) est donnée par l'Équation D-12.

$$AC = \frac{I}{V_w \cdot D} \quad \text{Équation D-12}$$

Avec V_w ($m^3 \cdot \text{jour}^{-1}$) le volume journalier de l'effluent traité, I (€. an^{-1}) le cout annuel d'amortissement, D ($\text{jour} \cdot \text{an}^{-1}$), le nombre annuel de jours de travail évalué à 300.

I est calculé en fonction du coût d'achat de l'installation et de son cycle de vie, conformément à l'Équation D-13.

$$I = \frac{S_p \cdot C_p}{L} \quad \text{Équation D-13}$$

Avec S_p (m^2) la surface irradiée du photoréacteur, C_p (€. m^{-2}) le coût de l'installation au m^2 , L (année) le cycle de vie de l'installation.

En tenant compte des données issues des études publiées susmentionnées [52,206,207] le coût des installations CPC est évalué à 800 €. m^{-2} et la durée de vie évaluée à 20 ans.

Le coût opérationnel (OC) est constitué des coûts de maintenance, des réactifs et de l'énergie nécessaire au pompage de l'effluent (Équation D-14).

$$OC = 0.02.AC + C_R + C_E \quad \text{Équation D-14}$$

Avec OC , C_R et C_E en €. m^{-3} .

Le coût de maintenance est estimé à environ 2% du coût d'amortissement [52].

Le coût du réactif (C_R) est essentiellement constitué du coût de production du catalyseur $CAT.SX$, évalué à 1,5 € par kg de catalyseur. Les composites $CA-TiO_2$ n'étant pas commercialisé, ce coût est évalué à partir des coûts estimés du CA commercial ($\sim 1 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$) et du TiO_2 P25 ($\sim 2 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$) [207], majoré par un coût lié au procédé d'imprégnation du TiO_2 sur le CA . Avec l'hypothèse que le catalyseur soit réutilisé pour trois traitements successifs, ce coût s'évalue à 0,5 € par m^3 d'eau traité.

Le coût énergétique C_E (Équation D-15) est évalué sur la base d'une puissance installée de 5 kW, soit un ratio de 0,15 kW par m^3 de capacité de traitement, du même ordre de grandeur que ceux utilisés par d'autres auteurs [206,207]. Le prix unitaire de l'énergie (P_E) appliqué au Burkina Faso a été utilisé dans les calculs. Il est évalué à 0,3 €. kWh^{-1} [38].

$$C_E = \frac{P_E \cdot W \cdot T_w \cdot D}{V_t} \quad \text{Équation D-15}$$

OC , C_R et C_E en $\text{€} \cdot \text{m}^{-3}$, $W = 5 \text{ kWh}$.

Le coût total de traitement (T_C) est alors évalué en additionnant le coût d'amortissement (AC) et le coût opérationnel (OC).

D.4.3 Analyse comparative de l'utilisation du catalyseur hybride *CAT.S25* par rapport aux données de littérature sur l'utilisation du TiO_2 pur.

Le Tableau D-1 présente les paramètres technico économiques estimés autour de l'installation de traitement fonctionnant avec le catalyseur *CAT.S25*. Les données obtenues sont comparées à celles trouvées dans la littérature sur le CA simple et le TiO_2 pur utilisé sur le même type d'installation.

Tableau D-1. Paramètres d'évaluation technico économique d'une station solaire de traitement d'un effluent pollué par le phénol à $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Comparaison des options d'utilisation du composite CA- TiO_2 et du TiO_2 pur.

	<i>CAT.S25</i> (Ce travail)	CA- TiO_2 Alalm et al. [197]	TiO_2 Alalm et al. [197]
Durée de travail T_w (h)	8	/	/
Durée de traitement T_t (h)	15	/	/
Capacité de traitement V_c (m^3)	30	10	10
Capacité annuelle V_t (m^3)	4.800	/	/
Amortissement, AC ($\text{€} \cdot \text{m}^{-3}$)	2,5	1,52	1,52
Coût énergétique C_E ($\text{€} \cdot \text{m}^{-3}$)	0,75	/	/
Coût réactif C_R ($\text{€} \cdot \text{m}^{-3}$)	0,5	/	/
Coût opérationnel OC ($\text{€} \cdot \text{m}^{-3}$)	1,3	1,67	1,77
Coût total T_C ($\text{€} \cdot \text{m}^{-3}$)	3,3	3.19	3,29

Le coût de traitement de l'eau polluée (T_C) en utilisant le catalyseur bifonctionnel *CAT.SX* est évalué à $3,3 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$. Ce coût est comparable à ceux obtenus par d'autres études réalisées sur des installations CPC, notamment celles d'Alalm *et al.*[197] ayant également portés sur la photodégradation de certains composés phénoliques par des matériaux CA- TiO_2 . Le coût opérationnel obtenu dans la présente étude ($1,3 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$) est cependant inférieur à celui obtenu par ces auteurs ($1,67 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$). Ces derniers obtiennent par ailleurs un coût de traitement avec le TiO_2 pur ($3,29 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$) comparable à celui obtenu avec leur composite ($3,19 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$), mais

ce coût ne considérerait pas le coût de l'opération d'ultrafiltration estimé à $\sim 0,6 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ selon les études réalisées par Sethi et Wiesner [67]. Dans tous les cas, les coûts opérationnels liés à l'utilisation du TiO_2 pur restent toujours plus élevés par rapport au composite CA- TiO_2 .

Le coût de traitement par photocatalyse sur le composite est également comparable à ceux retrouvés dans la littérature pour d'autres types de POA par voie solaire, notamment les travaux de Santos-Juanes Jordá *et al.* [207] ayant portés sur le procédé Fenton. D'après ces travaux, il serait possible d'éliminer 80 % de paracétamol contenu dans une eau polluée à $1 \text{ mM} \cdot \text{L}^{-1}$, avec un coût de traitement de 3,4502 € par m^3 d'eau traitée.

En définitive, même si les coûts établis dans cette étude restent estimatifs, ils permettent toutefois de démontrer d'un point de vue technico économique l'avantage d'utiliser les catalyseurs CA- TiO_2 par rapport au TiO_2 . Les coûts opérationnels moins élevés sont favorables à l'utilisation de ces matériaux composites dans les pays en voie de développement, notamment ceux de l'Afrique subsaharienne qui bénéficient d'un fort taux d'ensoleillement le long de l'année. Cependant, sur des moments non ensoleillés de la journée, les catalyseurs bifonctionnels CAT.SX peuvent être utilisés comme des adsorbants, vu leur bonne capacité d'adsorption comparable à celui du CA non imprégné. Cette double utilisation pourrait permettre d'optimiser le fonctionnement des installations de traitement tout le long de l'année.

D.5 Conclusion

Dans cette partie, l'utilisation du catalyseur bifonctionnel *CAT.S25* sur plusieurs cycles de traitement d'eaux contenant du phénol avait pour objectif de mettre en évidence la capacité d'auto régénération des catalyseurs *CAT.SX*. Les résultats obtenus montrent que 90 et 80 % des performances du catalyseur sont maintenues au cours d'une seconde et d'une troisième utilisation sur des expériences de dépollution réalisées à l'échelle de laboratoire. Ce matériau ne nécessite donc pas une opération supplémentaire de régénération thermique comme pourrait l'exiger le CA non imprégné, qui perd près de 80 % de ses performances de dépollution dès la seconde utilisation. Le couplage des phénomènes d'adsorption puis de dégradation du phénol, sur les catalyseurs composites, représente donc un atout majeur pour garantir un bon niveau de performance sur une durée d'utilisation plus longue, et des économies substantielles au niveau des coûts de régénération thermique.

Les courbes de cinétiques d'élimination du phénol ont été simulées avec un modèle numérique développé dans cette étude. Le formalisme du modèle tient compte des spécificités des matériaux composites CA-TiO₂ en tant que catalyseurs et prend en considération leur double fonctionnalité (adsorption/photocatalyse). Outre la constante de réaction de dégradation (α), le modèle intègre un coefficient de transfert représentatif de la vitesse d'adsorption (k_{ads}). Le modèle a été testé sur des résultats expérimentaux obtenus dans des conditions d'irradiations maîtrisées ($I_{UV} = 34 \text{ W.m}^{-2}$) et de teneurs constantes en catalyseur ($C_{cat} = 1 \text{ g/L}$). La cohérence des données expérimentales obtenues avec les données simulées montre que le formalisme du modèle établi est correctement adapté aux catalyseurs *CAT.SX* de façon spécifique, et d'une manière générale aux catalyseurs CA-TiO₂. Le modèle permet également de simuler le profil de la quantité de polluant adsorbée qui dans le cadre des conditions expérimentales de cette étude, est partiellement éliminé pendant le processus d'auto régénération du catalyseur bifonctionnel. Une régénération totale du matériau est à terme envisageable en jouant sur des paramètres opératoires comme la durée de traitement ou la teneur en TiO₂ dans le composite.

D'après une estimation technico économique réalisée dans un contexte ensoleillé type Afrique de l'Ouest, il est évalué à 3,3 €.m⁻³le coût de traitement (pour 80 % de taux d'abattement) d'une eau polluée à 100 mg.L⁻¹ de phénol sur une installation solaire d'une capacité de 30 m³et constituée de collecteurs paraboliques composés (CPC). Ce coût implique des coûts opérationnels moins importants que ceux pouvant provenir de l'utilisation du TiO₂ pur qui nécessite l'onéreuse opération d'ultrafiltration.

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire Biomasse Energie biocarburant (LBEB) de 2iE à Ouagadougou, et le laboratoire Procédés Matériaux et Energie Solaire (PROMES) de Perpignan. Les domaines d'expertise de ces deux pôles de recherche à savoir la valorisation de la biomasse pour le premier et de la ressource solaire pour le second, ont inspiré la genèse et le déroulement de ce travail de recherche. Ce dernier a eu pour fil conducteur d'élaborer à partir de la biomasse des matériaux hybrides CA-TiO₂ utilisables comme photocatalyseurs pour le traitement de l'eau par voie solaire. Cet objectif répond à un besoin qui est celui de proposer une technique simple, durable et peu coûteuse de traitement de l'eau polluée par des contaminants biorécalcitrants dans les pays dotés d'un fort potentiel en biomasse et en ensoleillement. C'est le cas des pays de l'Afrique subsaharienne, dont le faible niveau de développement représente une véritable entrave à la lutte contre les polluants émergents de plus en plus présents dans les eaux. Dans ce contexte, l'utilisation des matériaux CA-TiO₂ s'est donc présentée comme une opportunité intéressante pour le traitement de l'eau polluée.

De par leur simplicité, trois techniques de synthèse des photocatalyseurs CA-TiO₂, ont été expérimentées afin d'identifier l'option garantissant au matériau un meilleur couplage des propriétés d'adsorption et de photocatalyse, condition sine qua none pour une meilleure efficacité des traitements de dépollution. Les deux premières voies de synthèse ont nécessité la synthèse préalable des CA et le premier objectif spécifique de l'étude a été de les élaborer à partir de deux biomasses disponibles en Afrique subsaharienne, à savoir le bois d'eucalyptus (BE) et les coques de karité (CK). Les conditions de synthèse des CA ont été modifiées avec l'hypothèse de recherche suivante : Les paramètres opératoires influencent les propriétés structurales et texturales des CA élaborés. Ces derniers ont été obtenus après pyrolyse des biomasses activées par voie chimique et parmi les paramètres de synthèse retenus, il ressort que la température de pyrolyse et la vitesse de chauffe influencent de façon significative les propriétés d'adsorption des CA vis-à-vis de trois molécules testées à savoir le bleu de méthylène, l'iode et le phénol. Les deux agents chimiques d'activation que sont le KOH et l'H₃PO₄ et les deux biomasses permettent tous d'obtenir des CA dominés par des micropores avec des surfaces spécifiques importantes (jusqu'à 570 m².g⁻¹) comparables à celles obtenues

dans la littérature sur des CA issus d'autres biomasses. Toutefois, le CA obtenu à 800°C après activation des CK avec le KOH a particulièrement présenté (au MEB) des surfaces parsemées de macropores « ouverts », en plus de la microporosité nécessaire à l'adsorption des molécules de polluants. Cette texture s'est à priori présentée comme la plus favorable à l'imprégnation du TiO₂, ce qui en plus de la meilleure tenue mécanique de ce CA, a milité pour son choix en vue de la fixation du TiO₂ suivant deux voies d'imprégnation.

Le second objectif spécifique était d'étudier l'influence de la voie de fixation du TiO₂ sur les caractéristiques structurales et texturales des matériaux composites CA-TiO₂ élaborés. Pour la première voie, la fixation des nanoparticules de TiO₂(NPs-TiO₂) contenues dans un sol commercial sur du CA permet d'obtenir de matériaux composites (*CAT.SX*) avec des nanoparticules localisées sur les surfaces externes du support CA. Cette « mise en forme » permet de sauvegarder le réseau poreux et la surface spécifique du CA de départ, mieux, de l'améliorer avec la création d'une mésoporosité additionnelle associée à la fixation des NPs-TiO₂ sur le matériau. En ce qui concerne la seconde voie de synthèse, le TiO₂ fixé au CA provient d'un gel obtenu après hydrolyse de l'isopropoxyde de titane (TIP) en milieu fortement acide. La caractérisation des matériaux composites issus de cette voie (*CAT.GX*) a révélé une dégradation du réseau poreux et de la surface spécifique par rapport au CA de départ, provoquée par l'infiltration et l'obstruction du réseau par le gel de TiO₂ au cours du processus d'imprégnation. Expérimenté pour la première fois dans la littérature, la troisième voie a consisté à imprégner directement la biomasse avec des NPs-TiO₂ contenues dans le sol commercial susmentionné, avant l'opération de carbonisation conduisant à la formation du CA. Les matériaux composites obtenus par cette voie *CAT.SBX* ont présenté des agrégats de NPs-TiO₂ enchevêtrés dans la matrice du support CA, qui expliquent leurs surfaces spécifiques plus faibles et leur structure poreuse moins développée. Les données de DRX obtenues sur les matériaux composites issus des trois familles ont révélé la présence du TiO₂ sous la forme cristalline anatase, démontrant ainsi la possibilité de fixer du TiO₂ « actif » sur du CA suivant des méthodes d'élaboration relativement simples mise en œuvre dans cette étude. Les tailles estimées de cristallites varient toutefois d'une famille de matériau à une autre.

Le troisième objectif de l'étude a porté sur l'évaluation des performances des matériaux composites à travers la détermination de leur capacité à dégrader le phénol en solution aqueuse, sous l'effet de la lumière UV. Le dispositif expérimental mis sur pied au niveau du laboratoire a permis de réaliser les expériences de photocatalyse sous une lumière

d'intensité UV proche de celle délivrée par le soleil. Le même dispositif aura également permis d'effectuer des expériences d'adsorption en absence d'UV, et d'obtenir des isothermes d'adsorption, mieux décrites par le modèle mathématique de Langmuir pour l'ensemble des matériaux étudiés. Les surfaces spécifiques plus grandes et la structure poreuse plus développée des matériaux *CAT.SX* leur a permis de présenter une capacité d'adsorption plus importante vis-à-vis du phénol, comparés aux catalyseurs issus des autres voies d'élaboration. Cette capacité d'adsorption importante a par ailleurs joué favorablement sur la capacité de ces matériaux (*CAT.SX*) à éliminer la quasi-totalité du phénol contenu dans une solution polluée de 100 mg.L⁻¹, après 9 h de traitement photocatalytique. Le catalyseur le plus adsorbant ayant plus de capacité à concentrer les polluants autour du TiO₂ et d'améliorer les cinétiques de photodégradation. Les bonnes performances photocatalytiques des matériaux *CAT.SX* sont également la conséquence d'une répartition régulière des NPs-TiO₂ sur la surface externe du support CA, favorable à l'utilisation optimale du rayonnement UV et un meilleur couplage adsorption-photodégradation du polluant. En revanche, la localisation du TiO₂ sous forme d'agglomérats et/ou dans la porosité « interne » des matériaux *CAT.GX* justifie leurs performances photocatalytiques moins élevées comparées aux matériaux *CAT.SX*. La présence du TiO₂ dans la « structure interne » du CA des matériaux *CAT.SBX* limite grandement leur interaction avec le rayonnement UV et explique l'activité de photodégradation très faible enregistrée avec ces matériaux. Néanmoins, toutes les voies d'élaborations mises en œuvre dans cette étude permettent in fine d'obtenir de matériaux composites de capacité d'adsorption importante, et capables de dégrader le phénol sous l'effet de la lumière, autrement dit de véritables photocatalyseurs.

Un autre objectif de ce travail a été d'évaluer l'aptitude des catalyseurs à s'utiliser sur plusieurs cycles successifs de traitement. Cela s'est fait avec les catalyseurs de la famille *CAT.SX*, ces derniers ayant présentés les meilleures performances de dépollution. L'utilisation du catalyseur *CAT.S25* pour une seconde puis une troisième utilisation montre un maintien de 90 et 80% des performances initiales du catalyseur à la première utilisation. Ces résultats auront montré que les catalyseurs *CAT.SX* ne nécessitent pas une étape supplémentaire de régénération pour une réutilisation, comme peut l'exiger le CA simple qui perd 80% de ses performances de dépollution dès la seconde utilisation. Même si elle n'a été que partielle, la capacité d'autorégénération des catalyseurs a donc été ainsi mise en évidence. A terme, Cette étude permet d'envisager une régénération quasi totale qui garantira un bon niveau de performance du matériau sur une durée d'utilisation relativement longue, et des économies substantielles d'énergies thermiques, classiquement utilisées pour la régénération des CA.

Dans la perspective de dimensionner des installations de traitement solaire de l'eau utilisant les matériaux composites élaborés dans cette étude, le dernier objectif spécifique aura été de modéliser le comportement de ces composites par l'analyse des courbes de cinétiques d'élimination du polluant. A cet effet, le formalisme mathématique développé aura permis de véritablement prendre en compte la double fonction adsorption/photodégradation présentée par les catalyseurs composites ; ce qui a permis d'obtenir une bonne cohérence entre les données expérimentales et les résultats du modèle établi.

Le but final étant d'obtenir un matériau rentable et économiquement viable, une estimation technico économique a permis d'évaluer à environ 3,3 €.m⁻³ le coût de traitement d'une eau polluée par le phénol dans une installation de traitement solaire fonctionnant avec le catalyseur composite. Le coût ainsi estimé apparaît avantageux comparé à l'option de traitement utilisant le TiO₂ pur. Ces résultats mettent en lumière la forte attractivité des catalyseurs CA-TiO₂ pour la lutte contre les polluants biorécalcitrants dans les pays de l'Afrique subsaharienne, riche en ressources biomasse et solaire.

Perspectives

Le but ultime de cette étude est de proposer aux populations de l'Afrique subsaharienne des matériaux hybrides CA-TiO₂ stables, efficaces, peu coûteux aussi bien à l'achat qu'à l'utilisation pour la dépollution de l'eau. Conscient des efforts importants à consentir pour y arriver, ce travail a le mérite de s'être rapproché un peu plus des attributs nécessaires au matériau composite idéal, notamment en ce qui concerne les propriétés physicochimiques nécessaires pour garantir leur double fonctionnalité. Néanmoins, les perspectives ci-dessous sont formulées :

- En ce qui concerne l'imprégnation du TiO₂ sur le CA, d'autres CA obtenus dans les conditions différentes de ceux du CA utilisé, doivent être testés pour fixer du TiO₂. En effet, les propriétés physicochimiques différentes d'un autre CA sont susceptibles d'influencer non seulement la fixation des NPs-TiO₂, mais également les propriétés des matériaux composites obtenus.

- En ce qui concerne la voie d'élaboration par imprégnation directe de la biomasse avec les NPs-TiO₂ (matériaux *CAT.SBX*), il est nécessaire de faire varier la température de pyrolyse entre 400 et 800 °C pour évaluer l'incidence vis-à-vis de la localisation du TiO₂ sur le CA. Une meilleure localisation des NPs-TiO₂ non agglomérées (à la surface du matériau) permettrait d'obtenir de meilleures performances photocatalytiques avec ces matériaux qui présentent l'avantage de s'obtenir en une seule étape.

- Pour un meilleur rendement de régénération, il est important d'optimiser la teneur en TiO₂ dans le but d'augmenter les rendements de régénération sur des périodes relativement plus courtes.

- Il est nécessaire de vérifier et de valider définitivement le formalisme du modèle mathématique développé, sous d'autres conditions expérimentales à l'échelle de laboratoire en jouant sur les paramètres suivants : l'intensité de la lumière, la concentration en polluants, la concentration en catalyseur. L'étape suivante consistera à valider le modèle établi avec des essais en milieu réel sur des installations solaires dédiées au traitement de l'eau, notamment dans les conditions réelles d'ensoleillement de l'Afrique subsaharienne.

- Enfin, il est important d'évaluer de façon plus précise le coût de production d'un catalyseur CA-TiO₂ en tenant compte de l'analyse du cycle de vie (ACV) pour dégager clairement l'intérêt de ces nouveaux catalyseurs sur les plans socioéconomiques et environnementaux, comparés aux options de traitement avec le TiO₂ pur ou le CA simple.

Références

- [1] J. Ndounla, Disinfection of Drinking Water by Helio-Photocatalytic Process in Sahelian Zone: Chemical, Physical and Technological Aspects, EPFL, 2013.
- [2] U. WHO, Progress on Sanitation and Drinking Water - 2015 Update and MDG Assessment, WHO/UNICEF, 2015.
- [3] G. Plantard, T. Janin, V. Goetz, S. Brosillon, Appl. Catal. B Environ. 115-116 (2012) 38–44.
- [4] A.K. Haritash, C.P. Kaushik, J. Hazard. Mater. 169 (2009) 1–15.
- [5] S. Semrany, L. Favier, H. Djelal, S. Taha, A. Amrane, Biochem. Eng. J. 69 (2012) 75–86.
- [6] G. Plantard, T. Janin, V. Goetz, S. Brosillon, Appl. Catal. B Environ. 115-116 (2012) 38–44.
- [7] F. Fresno, R. Portela, S. Suárez, J.M. Coronado, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 2863–2884.
- [8] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Catal. Today 147 (2009) 1–59.
- [9] Y. Azoumah, Liaison Energ. Francoph. (2011) 27– 31.
- [10] U. WHO, Key Facts from JMP 2015 Report, 2015.
- [11] C.T. Chekem, Y. Richardson, G. Plantard, J. Blin, V. Goetz, Waste Biomass Valorization (2016) 1–13.
- [12] R. Leary, A. Westwood, Carbon 49 (2011) 741–772.
- [13] T.-T. Lim, P.-S. Yap, M. Srinivasan, A.G. Fane, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 41 (2011) 1173–1230.
- [14] L.F. Velasco, B. Tsyntsarski, B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, J.B. Parra, C.O. Ania, J. Hazard. Mater. 184 (2010) 843–848.
- [15] G. Mbaye, Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l’eau, Institut International de l’Eau et de l’Environnement, 2015.
- [16] Y. Li, S. Zhang, Q. Yu, W. Yin, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 9254–9258.
- [17] X. Zhang, M. Zhou, L. Lei, Carbon 43 (2005) 1700–1708.
- [18] A.H. El-Sheikh, A.P. Newman, H. Al-Daffaee, S. Phull, N. Cresswell, S. York, Surf. Coat. Technol. 187 (2004) 284–292.
- [19] L.F. Velasco, J.B. Parra, C.O. Ania, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 5254–5258.
- [20] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Environ. Int. 35 (2009) 402–417.
- [21] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Catal. Today 53 (1999) 51–59.
- [22] M.A. Lazar, S. Varghese, S.S. Nair, Catalysts 2 (2012) 572–601.
- [23] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Prog. Solid State Chem. 32 (2004) 33–177.
- [24] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, J. Hazard. Mater. 177 (2010) 70–80.
- [25] A. Demirbas, J. Hazard. Mater. 167 (2009) 1–9.
- [26] G.W. Crabtree, N.S. Lewis, Phys. Today 60 (2007) 37.
- [27] A.Y. Hoekstra, Mekonnen, M.M., Proc. Natl. Acad. Sci. 109 (2012) 3232–3237.
- [28] M. Miguet, Adsorption de COV issus d’eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire, Université de Perpignan, 2015.
- [29] F. Di Natale, A. Erto, A. Lancia, J. Hazard. Mater. 260 (2013) 451–458.
- [30] G.P. ATHEBA, Traitement des Eaux par Action Combinée de la Photocatalyse Solaire et de l’Adsorption sur Charbon Actif: Conception et Réalisation de Procédé, Université Paul Verlaine, 2009.
- [31] P. Atheba, D. Robert, A. Trokourey, D. Bamba, J.-V. Weber, Water Sci. Technol. 60 (2009) 2187.
- [32] S.K. Akpo, L.S. Coulibaly, L. Coulibaly, S. Issiaka, Int. J. Innov. Appl. Stud. 14 (2016) 121–131.
- [33] H.K. Tabsoba, Y. BONZI-COULIBALY, J. Société Ouest-Afr. Chim. (2006) 7.
- [34] P.T. Agbohessi, I.I. Toko, E.Y. Attakpa, P. Kestemont, Int. J. Biol. Chem. Sci. 6 (2012) 2280–2292.

- [35] B. Sambandam, A. Surenjan, L. Philip, T. Pradeep, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 1321–1329.
- [36] J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, *J. Environ. Manage.* 85 (2007) 833–846.
- [37] C.G. Djerma, *Liaison Energ. Francoph.* (2013) 26–32.
- [38] B.I. Ouedraogo, S. Kouame, Y. Azoumah, D. Yamegueu, *Renew. Energy* 78 (2015) 573–582.
- [39] E. Ngnikam, B. Mougoue, *Liaison Energ. Francoph.* (2012) 33–37.
- [40] K. Nakata, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13 (2012) 169–189.
- [41] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69–96.
- [42] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, I. Oller, M.I. Polo-López, in: P. Pichat (Ed.), *Photocatal. Water Purif.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 377–397.
- [43] M. Brienza, *Solar Advanced Oxidation Processes for Removing Emerging Contaminants in Wastewater*, Université de Perpignan, 2015.
- [44] W. Kim, W. Nishijima, E. Shoto, M. Okada, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 21–28.
- [45] N. Boon, B.F.G. Pycke, M. Marzorati, F. Hammes, *Water Res.* 45 (2011) 6355–6361.
- [46] Y. Nakano, L.Q. Hua, W. Nishijima, E. Shoto, M. Okada, *Water Res.* 34 (2000) 4139–4142.
- [47] A.T. Mohd Din, B.H. Hameed, A.L. Ahmad, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1522–1529.
- [48] L.-M. Sun, F. Meunier, G. Baron, *Tech. Ing. Prod. Médicam. base documentaire : TIB610DUO*. (2005).
- [49] H. Marsh, F.R. Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, 2006.
- [50] I. Zongo, *étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation: Application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie*, thèse en cotutelle 2iE-Ouagadougou, INPL-Nancy, 2009.
- [51] R. Amadelli, L. Samiolo, in: P. Pichat (Ed.), *Photocatal. Water Purif.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 241–270.
- [52] I. Carra, E. Ortega-Gómez, L. Santos-Juanes, J.L. Casas López, J.A. Sánchez Pérez, *Chem. Eng. J.* 224 (2013) 75–81.
- [53] P.M. Álvarez', F.J. Beltrán, F.J. Masa, J.P. Pocostales, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 393–400.
- [54] M. Muthukumar, D. Sargunamani, N. Selvakumar, J. Venkata Rao, *Dyes Pigments* 63 (2004) 127–134.
- [55] Y. Shiraishi, S. Kanazawa, Y. Sugano, D. Tsukamoto, H. Sakamoto, S. Ichikawa, T. Hirai, *ACS Catal.* (2014) 774–780.
- [56] W. Chu, W.K. Choy, T.Y. So, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 86–91.
- [57] I. Mesquita, L.C. Matos, F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, A. Mendes, L.M. Madeira, *J. Hazard. Mater.* 237–238 (2012) 30–37.
- [58] S. Karthikeyan, A. Titus, A. Gnanamani, A.B. Mandal, G. Sekaran, *Desalination* 281 (2011) 438–445.
- [59] J. Ndounla, D. Spuhler, S. Kenfack, J. Wéthé, C. Pulgarin, *Appl. Catal. B Environ.* 129 (2013) 309–317.
- [60] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, *Electrochimica Acta* 84 (2012) 103–111.
- [61] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37–38.
- [62] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
- [63] Y. Xie, Z. Wu, Q. Wu, M. Liu, L. Piao, *Catal. Today* 225 (2014) 74–79.
- [64] F. Bosc, *synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mesostructurées à base de TiO2 anatase*, *Chimie des Matériaux*, Université de Montpellier II, 2004.
- [65] T. Hisatomi, J. Kubota, K. Domen, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 7520–7535.
- [66] Guillard Chantal, Kartheuser Benoit, Lacombe Sylvie, *Tech. Ing. Catal. Procédés Catal. base documentaire : TIB325DUO* (2011).
- [67] S. Sethi, M.R. Wiesner, *Environ. Eng. Sci.* 17 (2000) 61–79.

- [68] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9919–9986.
- [69] M. Kapilashrami, Y. Zhang, Y.-S. Liu, A. Hagfeldt, J. Guo, *Chem. Rev.* 114 (2014) 9662–9707.
- [70] M.I. Litter, *Appl. Catal. B Environ.* 23 (1999) 89–114.
- [71] U.G. Akpan, B.H. Hameed, *Appl. Catal. Gen.* 375 (2010) 1–11.
- [72] A.L. Luna, M.A. Valenzuela, C. Colbeau-Justin, P. Vázquez, J.L. Rodríguez, J.R. Avendaño, S. Alfaro, S. Tirado, A. Garduño, J.M. De la Rosa, *Appl. Catal. Gen.* 521 (2016) 140–148.
- [73] A.L. Luna, E. Novoseltceva, E. Louarn, P. Beaunier, E. Kowalska, B. Ohtani, M.A. Valenzuela, H. Remita, C. Colbeau-Justin, *Appl. Catal. B Environ.* 191 (2016) 18–28.
- [74] A. Sengele, D. Robert, N. Keller, V. Keller, A. Herissan, C. Colbeau-Justin, *J. Catal.* 334 (2016) 129–141.
- [75] S. Bagwasi, B. Tian, J. Zhang, M. Nasir, *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 108–118.
- [76] H. Xu, L. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 940–946.
- [77] B.-S. Huang, F.-Y. Chang, M.-Y. Wey, *J. Nanoparticle Res.* 12 (2009) 2503–2510.
- [78] S. ASTIER, *Tech. Ing. Compos. Optoélectroniques base documentaire : TIB451DUO.* (2008).
- [79] R.T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2003.
- [80] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol, *Tech. Ing. Anal. Surf. Matér. base documentaire : TIB383DUO.* (2003).
- [81] L.-M. Sun, F. Meunier, *Tech. Ing. Opérations Unit. Extr. Fluidefluide Fluidesolide base documentaire : TIB332DUO.* (2003).
- [82] F. Çeçen, Ö. Aktaş, in: *Act. Carbon Water Wastewater Treat.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011, pp. i–xxviii.
- [83] J.J. Freeman, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 48 (1990) 240–241.
- [84] F. Rodríguez-Reinoso, in: *Publicaciones Univ. Alicante*, Marsh H, Heintz EA, Rodríguez-Reinoso F, Alicante, 1979, p. 35.
- [85] M. Ahmaruzzaman, D.K. Sharma, *J. Colloid Interface Sci.* 287 (2005) 14–24.
- [86] I.I. Salame, T.J. Badosz, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 307–312.
- [87] F.-X. Collard, *Nouvelles stratégies catalytiques pour la gazéification de la biomasse : Influence de métaux imprégnés sur les mécanismes de pyrolyse*, 2iE Ouagadougou; UTC, 2012.
- [88] M. Gueye, Y. Richardson, F.T. Kafack, J. Blin, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 273–281.
- [89] F.-X. Collard, J. Blin, A. Bensakhria, J. Valette, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 95 (2012) 213–226.
- [90] Y. Richardson, J. Motuzas, A. Julbe, G. Volle, J. Blin, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 23812–23831.
- [91] Y. Richardson, J. Blin, G. Volle, J. Motuzas, A. Julbe, *Appl. Catal. Gen.* 382 (2010) 220–230.
- [92] J.J. Boon, I. Pastorova, R.E. Botto, P.W. Arisz, *Biomass Bioenergy* 7 (1994) 25–32.
- [93] A.M. Azeez, D. Meier, J. Odermatt, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 90 (2011) 81–92.
- [94] F.-X. Collard, J. Blin, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 38 (2014) 594–608.
- [95] S. Dawood, T.K. Sen, C. Phan, *Water. Air. Soil Pollut.* 225 (2014) 1–16.
- [96] P. Patnukao, P. Pavasant, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8540–8543.
- [97] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 241 (2004) 15–25.
- [98] M. Gueye, Y. Richardson, F.T. Kafack, J. Blin, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 273–281.
- [99] B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8441–8444.
- [100] D. Kouotou, H.N. Manga, Baç, A. Aoui, A. Yaacoubi, J.K. Mbadcam, *J. Chem.* 2013 (2012).
- [101] H. Deng, J. Lu, G. Li, G. Zhang, X. Wang, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 326–334.
- [102] A. Baçaoui, *Optimisation et Nouveau Procédé de Préparation de Charbons Actifs.*, Université de Cadi Ayyad, 2000.
- [103] N. Tancredi, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez, *Fuel* 75 (1996) 1701–1706.
- [104] J.A. Maciá-Agulló, B.C. Moore, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* 42 (2004) 1367–1370.
- [105] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, *J. Colloid Interface Sci.* 262 (2003) 194–199.

- [106] C. Manole, *Procédé AD-OX D'élimination de Polluants Organiques Non Biodégradables (par Adsorption Puis Oxydation Catalytique)*, Institut Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [107] F. Salvador, N. Martin-Sanchez, R. Sanchez-Hernandez, M.J. Sanchez-Montero, C. Izquierdo, *Microporous Mesoporous Mater.* 202 (2015) 277–296.
- [108] J. Rivera-Utrilla, M.A. Ferro-García, I. Bautista-Toledo, C. Sánchez-Jiménez, F. Salvador, M.D. Merchán, *Water Res.* 37 (2003) 1905–1911.
- [109] F. Salvador, N. Martin-Sanchez, R. Sanchez-Hernandez, M.J. Sanchez-Montero, C. Izquierdo, *Microporous Mesoporous Mater.* 202 (2015) 259–276.
- [110] D. Xin-hui, C. Srinivasakannan, L. Jin-sheng, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 1618–1627.
- [111] I.K. Shah, P. Pre, B.J. Alappat, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 1733–1738.
- [112] K. Okawa, M. Sasaki, Y. Nakano, W. Nishijima, M. Okada, *J. Jpn. Soc. Water Environ.* 26 (2003) 855–859.
- [113] M. Sheintuch, Y.I. Matatov-Meytal, *Catal. Today* 53 (1999) 73–80.
- [114] J. Sunarso, S. Ismadji, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1–20.
- [115] H. Delmas, C. Creanga, C. Julcour-Lebigue, A.-M. Wilhelm, *Chem. Eng. J.* 152 (2009) 189–194.
- [116] S.X. Liu, C.L. Sun, S.R. Zhang, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 73 (2004) 1017–1024.
- [117] R. Yuan, R. Guan, P. Liu, J. Zheng, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 293 (2007) 80–86.
- [118] Q.W. Zhang, W. Xie, B.H. Shen, Q. Xie, X.L. Li, *Appl. Mech. Mater.* 719–720 (2015) 145–156.
- [119] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2233–2239.
- [120] Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R.M. Lueptow, K.A. Gray, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4952–4957.
- [121] R.R. Bacsa, J. Kiwi, *Appl. Catal. B Environ.* 16 (1998) 19–29.
- [122] S.M. Gupta, M. Tripathi, *Cent. Eur. J. Chem.* 10 (2012) 279–294.
- [123] D.C. Bradley, in: *Met.-Org. Compd.*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1959, pp. 10–36.
- [124] X.-H. Xia, Z.-J. Jia, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, L.-L. Ma, *Carbon* 45 (2007) 717–721.
- [125] G.P. Fotou, S. Vemury, S.E. Pratsinis, *Chem. Eng. Sci.* 49 (1994) 4939–4948.
- [126] S.X. Liu, X.Y. Chen, X. Chen, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 257–263.
- [127] C.-Y. Yen, Y.-F. Lin, S.-H. Liao, C.-C. Weng, C.-C. Huang, Y.-H. Hsiao, C.-C.M. Ma, M.-C. Chang, H. Shao, M.-C. Tsai, C.-K. Hsieh, C.-H. Tsai, F.-B. Weng, *Nanotechnology* 19 (2008) 375305.
- [128] D.A.H. Hanaor, I. Chironi, I. Karatchevtseva, G. Triani, C.C. Sorrell, *Adv. Appl. Ceram.* 111 (2012) 149–158.
- [129] C. Liu, Y. Li, P. Xu, M. Li, M. Zeng, *Mater. Chem. Phys.* 149–150 (2015) 69–76.
- [130] M. Zeng, Y. Li, M. Ma, W. Chen, L. Li, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23 (2013) 1019–1027.
- [131] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W.F. Maier, *Appl. Catal. B Environ.* 32 (2001) 215–227.
- [132] F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Ayral, *Thin Solid Films* 495 (2006) 272–279.
- [133] L. Andronic, A. Enesca, C. Cazan, M. Visa, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 71 (2014) 396–405.
- [134] E. Carpio, P. Zúñiga, S. Ponce, J. Solis, J. Rodriguez, W. Estrada, *J. Mol. Catal. Chem.* 228 (2005) 293–298.
- [135] Y. Li, X. Li, J. Li, J. Yin, *Water Res.* 40 (2006) 1119–1126.
- [136] X. Wang, Z. Hu, Y. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Z. Wen, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3953–3958.
- [137] A.K. Subramani, K. Byrappa, G.N. Kumaraswamy, H.B. Ravikumar, C. Ranganathaiah, K.M. Lokanatha Rai, S. Ananda, M. Yoshimura, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4828–4831.
- [138] G. Cheng, F.J. Stadler, *J. Colloid Interface Sci.* 438 (2015) 169–178.
- [139] X. Nie, G. Li, P.-K. Wong, H. Zhao, T. An, *Catal. Today* (2013).
- [140] Y. Liang, H. Wang, H.S. Casalongue, Z. Chen, H. Dai, *Nano Res.* 3 (2010) 701–705.
- [141] F. Li, F. Tian, C. Liu, Z. Wang, Z. Du, R. Li, L. Zhang, *RSC Adv.* 5 (2015) 8389–8396.
- [142] Z. Ding, X. Hu, P.L. Yue, G.Q. Lu, P.F. Greenfield, *Catal. Today* 68 (2001) 173–182.
- [143] A.B. Gianluca Li Puma, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 209–19.
- [144] J. Matos, J. Laine, J.-M. Herrmann, *J. Catal.* 200 (2001) 10–20.
- [145] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navio, *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 161–172.

- [146] J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, E. Tello Rendón, C. Garriga i Cabo, O. González-Díaz, J.A. Herrera-Melián, J. Pérez-Peña, G. Colón, J.A. Navío, *Appl. Catal. B Environ.* 44 (2003) 153–160.
- [147] R. Yuan, R. Guan, J. Zheng, *Scr. Mater.* 52 (2005) 1329–1334.
- [148] Y. Liu, L. Shen, *Langmuir* 24 (2008) 11625–11630.
- [149] O. Carmody, R. Frost, Y. Xi, S. Kokot, *Surf. Sci.* 601 (2007) 2066–2076.
- [150] J.C. Yu, J. Lin, D. Lo, S.K. Lam, *Langmuir* 16 (2000) 7304–7308.
- [151] M.F.F. Sze, G. McKay, *Water Res.* 46 (2012) 700–710.
- [152] J.K. Laidler, J.H. Meiser, *Physical Chemistry*, Benjamin/cumming, 1982.
- [153] C.S. Turchi, D.F. Ollis, *J. Catal.* 122 (1990) 178–192.
- [154] A.V. Emeline, V. Ryabchuk, N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 133 (2000) 89–97.
- [155] A.E. Cassano, O.M. Alfano, *Catal. Today* 58 (2000) 167–197.
- [156] M. el M. Zekri, C. Colbeau-Justin, *Chem. Eng. J.* 225 (2013) 547–557.
- [157] D. Sannino, V. Vaiano, O. Sacco, P. Ciambelli, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 56–60.
- [158] Y. Tao, C.-Y. Wu, D.W. Mazyck, *Chemosphere* 65 (2006) 35–42.
- [159] J. Matos, R. Montaña, E. Rivero, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2014) 784–791.
- [160] W. Liu, J. Ni, X. Yin, *Water Res.* 53 (2014) 12–25.
- [161] P.-S. Yap, T.-T. Lim, *Water Res.* 46 (2012) 3054–3064.
- [162] V. Goetz, J.P. Cambon, D. Sacco, G. Plantard, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 48 (2009) 532–537.
- [163] V. Goetz, T. Janin, G. Plantard, S. Brosillon, *Int. J. Eng. Pract. Res.* 2 (2013) 86–93.
- [164] E.S. Noumi, M.-H. Dabat, J. Blin, *J. Renew. Sustain. Energy* 5 (2013) 053134.
- [165] A.U. Itodo, H.U. Itodo, M.K. Gafar, *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* 14 (2010).
- [166] N. Tancredi, N. Medero, F. Möller, J. Píriz, C. Plada, T. Cordero, *J. Colloid Interface Sci.* 279 (2004) 357–363.
- [167] E.S. Noumi, J. Blin, J. Valette, P. Rousset, *Energy Fuels* 29 (2015) 7301–7308.
- [168] M. Melzer, J. Blin, A. Bensakhria, J. Valette, F. Broust, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 104 (2013) 448–460.
- [169] F.-X. Collard, J. Blin, A. Bensakhria, J. Valette, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 95 (2012) 213–226.
- [170] D. Kouotou, *Optimisation des Conditions de Préparation des Charbons Actifs à base de Coques de Noix de Palme de l'Eléis Guinéensis par la Méthode des Plans d'Expériences: Application à l'Elimination des Micropolluants des Eaux*, Université de Yaoundé I, 2014.
- [171] P. Dagnielie, *Principes D'expérimentation: Plannification Des Expériences et Analyse de Leurs Résultats*, Presses agronomiques, Gembloux, 2012.
- [172] J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences - 3ème édition - Livre+CD-Rom*, Dunod, 2006.
- [173] M. Soleimani, T. Kaghazchi, *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007) 649–654.
- [174] L. Andronic, D. Andrasi, A. Enesca, M. Visa, A. Duta, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 58 (2010) 201–208.
- [175] F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, L.M. Madeira, *Appl. Catal. B Environ.* 103 (2011) 109–115.
- [176] E. Carpio, P. Zúñiga, S. Ponce, J. Solis, J. Rodriguez, W. Estrada, *J. Mol. Catal. Chem.* 228 (2005) 293–298.
- [177] X. Wang, Z. Hu, Y. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Z. Wen, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 3953–3958.
- [178] G. An, W. Ma, Z. Sun, Z. Liu, B. Han, S. Miao, Z. Miao, K. Ding, *Carbon* 45 (2007) 1795–1801.
- [179] B. Réti, K. Mogyorósi, A. Dombi, K. Hernádi, *Appl. Catal. Gen.* 469 (2014) 153–158.
- [180] H.P. Boehm, *Carbon* 32 (1994) 759–769.
- [181] J.S. Noh, J.A. Schwarz, *J. Colloid Interface Sci.* 130 (1989) 157–164.
- [182] J.F. González, J.M. Encinar, J.L. Canito, E. Sabio, M. Chacón, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 67 (2003) 165–190.
- [183] A. Demirbas, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) 803–815.
- [184] D. Kalderis, S. Bethanis, P. Paraskeva, E. Diamadopoulos, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 6809–6816.
- [185] A.P. Carvalho, B. Cardoso, J. Pires, M. Brotas de Carvalho, *Carbon* 41 (2003) 2873–2876.

- [186] D. Regonini, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, C. r. Bowen, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 139–144.
- [187] R.T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2003.
- [188] X. Py, A. Guillot, B. Cagnon, *Carbon* 41 (2003) 1533–1543.
- [189] B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, F. Stoeckli, *Microporous Mesoporous Mater.* 57 (2003) 273–282.
- [190] B. Cagnon, X. Py, A. Guillot, J.P. Joly, R. Berjoan, *Microporous Mesoporous Mater.* 80 (2005) 183–193.
- [191] R. Huchon, *Activité Photocatalytique de Catalyseurs Déposés Sur Différents Supports "Medias" : Application À La Conception D'un Photoréacteur Pilote*, Lyon 1, 2006.
- [192] A. Kahru, L. Pollumaa, R. Reiman, A. Rätsep, M. Liiders, A. Maloveryan, *Environ. Toxicol.* 15 (2000) 431–442.
- [193] B. Tryba, A.W. Morawski, M. Inagaki, M. Toyoda, *Chemosphere* 64 (2006) 1225–1232.
- [194] A. Sobczyński, Ł. Duczmal, W. Zmudziński, *J. Mol. Catal. Chem.* 213 (2004) 225–230.
- [195] A. Quintanilla, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodríguez, *Appl. Catal. B Environ.* 67 (2006) 206–216.
- [196] M. Salices, B. Serrano, H.I. de Lasa, *Chem. Eng. Sci.* 59 (2004) 3–15.
- [197] M.G. Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, *Desalination Water Treat.* 57 (2016) 835–844.
- [198] K. Baransi, Y. Dubowski, I. Sabbah, *Water Res.* 46 (2012) 789–798.
- [199] N. Roostaei, F.H. Tezel, *J. Environ. Manage.* 70 (2004) 157–164.
- [200] B. Özkaya, *J. Hazard. Mater.* 129 (2006) 158–163.
- [201] A.P. Terzyk, *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003) 301–329.
- [202] Y. Liu, X. Liu, D. Lu, P. Fang, R. Xiong, J. Wei, C. Pan, *J. Mol. Catal. Chem.* 392 (2014) 208–215.
- [203] N.G. Asenjo, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, P. Álvarez, R. Menéndez, *Carbon* 55 (2013) 62–69.
- [204] H. Belayachi, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem, *Arab. J. Chem.* (2015).
- [205] T. Janin, *Traitement D'effluents Phytosanitaires Par Héliocatalyse – Hybridation Sorption/photocatalyse*, 2011.
- [206] M.G. Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, *Appl. Water Sci.* (2014) 1–8.
- [207] L.S.-J. Jordá, M.M.B. Martín, E.O. Gómez, A.C. Reina, I.M.R. Sánchez, J.L.C. López, J.A.S. Pérez, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1924–1929.
- [208] M. Gar Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 1929–1937.

Liste des Figures

Figure A-1. Evolution de la consommation mondiale d'eau par secteur d'activité économique	9
Figure A-2. Répartition de la consommation en eau à travers le monde, pour la production des biens et services, données 2012 [27].	10
Figure A-3. Pourcentage des eaux contaminées par différents polluants en France métropolitaine	12
Figure A-4. Charge phytosanitaire dans la zone agricole du bassin versant de la Marahoué en Côte d'Ivoire. Données recueillies en 2005 [32].	13
Figure A-5. Représentation schématisée de la dégradation d'un polluant organique ($C_xH_yO_z$) par le mécanisme la photocatalyse hétérogène	19
Figure A-6. Structures atomique et cristalline (a,c) de l'anatase et (b,d) du rutile [23,64]	23
Figure A-7. Répartition de l'ensoleillement (rayonnements diffus et directs) annuel sur la terre en $kWh.m^{-2}.an^{-1}$ [78].	27
Figure A-8. Chevauchement du spectre d'adsorption électromagnétique du TiO_2 avec le spectre d'émission solaire [42].	28
Figure A-9. Mécanismes de transfert de polluant sur un matériau adsorbant (d'après Çeçen <i>et al.</i> [82])	31
Figure A-10. Représentation schématisée de la structure du CA en (a) trois dimensions [83] (b) en	32
Figure A-11. Les principales fonctions chimiques trouvées à la surface des charbons actifs (a) fonctions acides (b) fonctions basiques [79].	33
Figure A-12. Macromolécules constitutives des biomasses lignocellulosiques (a) lignine (b) cellulose (c) hémicellulose	34
Figure A-13. Mécanismes simplifiés des voies de conversion de la biomasse lignocellulosique. M représente l'unité monomérique [94]	36
Figure A-14. Les voies de régénération des charbons actifs. Adapté des travaux de Miguet, 2015 [28]	39
Figure A-15. Illustration schématisée de la dégradation du polluant (a) sur le CA associé au TiO_2 [17]	42
Figure A-16. Formules chimiques des précurseurs de TiO_2 : alkoxydes de Ti ((a) isopropoxyde (b) isobutoxyde (c) éthoxyde) et (d) tétrachlorure de titane	43
Figure A-17. Classification des isothermes d'adsorption d'après l'IUPAC	51
Figure A-18. Mécanismes de réactions photocatalytiques selon Turchi et Ollis [153]	56
Figure B-1 . (a) arbre et (b) coques de karité	65
Figure B-2. (a) Plantation domestiquée d'eucalyptus (b) biomasse broyée et tamisée	66
Figure B-3. (a) Photo du four de pyrolyse et (b) profil de température de pyrolyse	69
Figure B-4. Représentation de formule chimique (a) développée et (b) semi développée de l'isopropoxyde de titane.	76
Figure B-5. Photographie d'un sol de TiO_2 (a) avant et (b) après 3h de repos	78
Figure B-6. Diagramme de procédures expérimentales d'élaboration des différentes familles de matériaux CA- TiO_2	81
Figure B-7. Positions des pics de diffractogrammes caractéristiques de (a) l'anatase et du (b) rutile	83
Figure B-8. Principe de détermination de la largeur à mi-hauteur (β) utilisé dans la formule de Scherrer	84
Figure B-9. Schéma du dispositif de l'analyseur thermique gravimétrique	86
Figure B-10. Courbes dTG d'échantillons de CK et de BE (vitesse de chauffe $5^\circ C/min$, débit N_2 : $40 mL/min$)	89
Figure B-11. Courbes dTG d'échantillons de CK et de BE bruts et imprégnés de KOH (vitesse de chauffe $5^\circ C/min$, débit N_2 : $40 mL/min$)	90
Figure B-12. Influences des facteurs expérimentaux quantitatifs et leurs interactions sur l'indice I_{I2} des matériaux (a) CA.ck, (b) CA.ch (c) CA.bk et (d) CA.bh, Facteurs d'influence : (A) Température de pyrolyse (B) Vitesse de chauffe (C) Concentration agent activant. ■ Effet négatif, ■ Effet positif	93
Figure B-13. Influences des facteurs expérimentaux quantitatifs et leurs interactions sur les indices I_{BM} des matériaux (a) CA.ck, (b) CA.ch (c) CA.bk et (d) CA.bh. : (A) Température de pyrolyse (B) Vitesse de chauffe (C) Concentration agent activant, ■ Effet négatif, ■ Effet positif	94
Figure B-14. Images MEB d'échantillons (a) CA.ch.381 (b) CA.bh.182 (c) CA.ck.182 (d) CA.bk.342	100
Figure B-15. Images MEB des biomasses (a) BE (b) CK	101

Figure B-16. Isotherme d'adsorption N ₂ des CA présélectionnés pour l'imprégnation du TiO ₂ .	103
Figure B-17. Spectres EDX associés aux images MEB réalisées sur les CA présélectionnés (a) CA.ch.381 (b) CA.bh.182 (c) CA.ck.182 (d) CA.bk.342 ; Les spectres ont été obtenus directement sur les images MEB qui sont présentées.	105
Figure B-18. Suivi de la variation de masses des matériaux CA-TiO ₂ (a) matériaux de différentes familles (b) matériaux CAT.SX (vitesse de chauffe 5°C/min, débit air: 21 mL/min)	108
Figure B-19. Photographie des différents matériaux élaborés (a) CA (b) TiO ₂ /S (c) TiO ₂ /G (d) CA.S34 (e) CAT.G35 (f) CAT.SB37	109
Figure B-20. Photographies MEB (a) du CA, et des matériaux CA-TiO ₂ à différentes résolutions (b, c) CAT.S25 (d, e) CAT.G35 et (f, g) CAT.SB37.	110
Figure B-21. Photographies MEB des matériaux (a) TiO ₂ /S et (b) TiO ₂ /G	111
Figure B-22. Photographies MEB des matériaux (a) CAT.S34 (b) CAT.S25 et (c) CAT.S11	112
Figure B-23. Cartographies EDX réalisées sur les matériaux (a) CAT.SB 37, (b) CAT.G35 et (c) CAT.S34, images MEB correspondantes Figure B-20 (f), (e) et (c) respectivement	113
Figure B-24. Diffractogrammes X des matériaux (a) CAT.SX et (b) issus de différentes familles, comparés aux diffractogrammes des TiO ₂ purs et du CA non imprégné	114
Figure B-25. Diffractogrammes des rayons X du CA non imprégné et de TiO ₂ /S soumis à différentes températures	116
Figure B-26. Spectres XPS obtenus sur les matériaux CA-TiO ₂ et les TiO ₂ purs issus des différentes voies de synthèse (a) orbitale Ti2p et (b) orbitale O1s	117
Figure B-27. Isothermes d'adsorption/désorption N ₂ des matériaux CA-TiO ₂ issus des différentes voies de synthèse	118
Figure B-28. Distribution de la taille des pores (a) des matériaux issus des différentes voies de synthèse et (b) des matériaux CAT.SX à différentes teneurs en TiO ₂ .	120
Figure B-29. Isothermes d'adsorption/désorption N ₂ des catalyseurs CAT.SX	121
Figure C-1. Banc d'adsorption et de photocatalyse (a) vue extérieur (b) béchers sous irradiation UV (c) représentation schématique	127
Figure C-2. Pourcentage des micropolluants, dans les eaux souterraines françaises en 2011 (hors métaux, métalloïde et fluor). Les composés phénoliques sont les plus représentés.	129
Figure C-3. Formules chimiques du (a) phénol, et des intermédiaires de dégradation (b) p-benzoquinone (c) hydroquinone (d) catéchol (e) resorcinol ; (f) Schéma simplifié des mécanismes de dégradation du phénol selon Sobczyński et al. [194].	130
Figure C-4. Principe de détermination des courbes d'isothermes. (a) Utilisation des conditions d'équilibre d'adsorption indiqué par une concentration en phénol constante en fonction du temps pour (b) l'obtention des points d'isothermes.	134
Figure C-5. Données expérimentales et simulées des isothermes d'adsorption du phénol par le CA et les catalyseurs CAT.SX élaborés respectivement à 34, 25, 14 et 11% de TiO ₂ .	137
Figure C-6. isothermes réduites à la quantité de CA et courbe simulée après régression des isothermes réduites des composites CAT.SX.	142
Figure C-7. Données expérimentales et simulées des isothermes d'adsorption du phénol par le CA et les matériaux CAT.SX élaborés à 34, 25, 14 et 11% de TiO ₂ . Pour les matériaux composites, les données simulées sont dérivées de l'isotherme réduite	143
Figure C-8. Données expérimentales et simulées des isothermes d'adsorption du phénol par le CA et les catalyseurs CAT.GX élaborés à 35, 46 et 53% de TiO ₂ .	144
Figure C-9. Isotherme du CA de référence et isothermes réduites à la quantité de CA des matériaux CAT.GX élaborés à 35, 46 et 53 % de TiO ₂ .	145
Figure C-10. Données expérimentales et simulées des isothermes d'adsorption du phénol par le CA et les catalyseurs CAT.SBX élaborés à 21 et 37% de TiO ₂ .	147
Figure C-11. Isothermes d'adsorption du phénol par les matériaux composites issus de différentes familles...	148
Figure C-12. Cinétiques d'adsorption du CA et des TiO ₂ purs obtenus par voie sol gel (TiO ₂ /G) et à partir de la suspension de nanoparticules (TiO ₂ /S). Co : 100mg/L, C _{mat} : 1g/L	150
Figure C-13. Cinétiques d'adsorption des catalyseurs à teneurs en TiO ₂ comparables C _o : 100 mg.L ⁻¹ , C _{mat} : 1 g.L ⁻¹	152

Figure C-14. Cinétiques d'adsorption du phénol par les matériaux composites CAT.SX, concentration en phénol C_o : 100 mg.L ⁻¹ , concentration en matériau adsorbant C_{ads} : 1g/L.....	152
Figure C-15. Cinétiques d'adsorption du phénol par les matériaux composites CAT.GX, concentration en phénol C_o : 100 mg.L ⁻¹ , concentration en matériau adsorbant C_{ads} : 1g/L.....	153
Figure C-16. Cinétiques d'adsorption du phénol par les matériaux composites CAT.SBX, concentration en phénol C_o : 100 mg.L ⁻¹ , concentration en matériau adsorbant C_{ads} : 1g/L.....	153
Figure C-17. Cinétiques de photolyse et de photocatalyse avec le CA et les matériaux TiO ₂ purs issus du sol commercial (TiO ₂ /S) et du sol gel (TiO ₂ /G), concentration en phénol C_o : 100 mg.L ⁻¹ , concentration en matériau C_{mat} : 1g/L, intensité UV I_{UV} : 34 W.m ⁻²	155
Figure C-18. Cinétiques de photocatalyse et d'adsorption du phénol par le TiO ₂ pur (TiO ₂ /S) et le matériau composite CAT.S34, concentration en phénol C_o : 100 mg.L ⁻¹ , concentration en matériau C_{mat} : 1g/L, intensité UV I_{UV} : 34 W.m ⁻²	157
Figure C-19. Illustration schématique de l'élimination du phénol par un matériau CA-TiO ₂ dans un cas irradié et dans un autre non irradié.	159
Figure C-20. Cinétiques de photocatalyse du phénol par les composites de différentes familles, concentration en phénol C_o : 100 mg.L ⁻¹ , concentration en matériau C_{mat} : 1g/L, intensité UV I_{UV} : 34 W.m ⁻²	161
Figure C-21. Cinétiques de photocatalyse avec les matériaux CAT.SX. , concentration en phénol C_o : 100 mg.L ⁻¹ , concentration en matériau C_{mat} : 1g/L, intensité UV I_{UV} : 34 W.m ⁻²	163
Figure C-22. Cinétique de photocatalyse des matériaux CAT.GX, concentration en phénol C_o : 100 mg.L ⁻¹ , concentration en matériau C_{mat} : 1g/L, intensité UV I_{UV} : 34 W.m ⁻²	164
Figure C-23. Variation du COT en fonction de la concentration en phénol sur les différents matériaux	165
Figure D-1. Schéma illustrant le protocole d'étude du recyclage du catalyseur sur plusieurs cycles d'utilisation.	173
Figure D-2. Profil de disparition du phénol sur plusieurs cycles d'utilisation du CA non imprégné sous irradiation UV, teneur en catalyseur C_{cat} : 1g.L ⁻¹ , concentration en polluant C_o : 100 mg.L ⁻¹ , Intensité UV I_{UV} : 34 W.m ⁻²	174
Figure D-3. profil de disparition du phénol sur plusieurs cycles d'utilisation du catalyseur CAT.S25 sous éclairage UV. Teneur en catalyseur : 1g.L ⁻¹ , C_o : 100 mg.L ⁻¹ , I_{UV} : 34 W.m ⁻²	175
Figure D-4. Illustration schématique du transfert du phénol vers les centres photoréactifs représentés par les nanoparticules de TiO ₂ (a) sur la surface et (b) dans la porosité du CA.	175
Figure D-5. Cinétiques de disparition du phénol sur plusieurs cycles d'utilisation du TiO ₂ pur. concentration en catalyseur C_{cat} : 1g.L ⁻¹ , concentration en phénol C_o : 100 mg.L ⁻¹ , Intensité UV I_{UV} : 34 W.m ⁻²	176
Figure D-6. Cinétiques de disparition du phénol sur plusieurs cycles d'utilisation du catalyseur CAT.S25 suivant des cycles alternés avec et sans lumière UV. concentration en catalyseur C_{cat} : 1g.L ⁻¹ , concentration en phénol C_o : 100 mg.L ⁻¹ , Intensité UV I_{UV} : 34 W.m ⁻²	178
Figure D-7. Illustration schématique du transfert du polluant (a) de la solution vers le catalyseur CA-TiO ₂ puis (b) du site d'adsorption vers les centres photoréactifs représentés par les NPs-TiO ₂	181
Figure D-8. Données expérimentales () et courbes simulées () des cinétiques d'adsorption (en noir) et photodégradation (en jaune) du phénol par les catalyseurs CAT.SX de teneurs en TiO ₂ (a) 14 %, (b) 25 % et (c) 34 %.....	187
Figure D-9. Données expérimentales (●) et profils simulés (courbes pointillées) de la variation de la concentration en phénol sur le catalyseur CAT.S25 soumis à différentes concentrations en phénol :.....	188
Figure D-10. Données expérimentales (●) et profil simulé (courbe continue) de la variation de la concentration en phénol sur plusieurs cycles d'utilisation du catalyseur CAT.S25 soumis à un éclairage UV continu.....	189
Figure D-11. Données expérimentales (●) et profils simulés de la variation de la concentration en phénol (courbe continue) et de la capacité d'adsorption (courbe pointillée) du catalyseur CAT.S25 soumis à plusieurs cycles d'utilisation sous éclairage UV continu	190
Figure D-12. Données expérimentales (●) et profil simulée (courbe continue) de la variation de la concentration en phénol sur plusieurs cycles d'utilisation du catalyseur CAT.S25 soumis à un éclairage UV alterné.....	191
Figure D-13. Données expérimentales (●) et profil simulé (courbe continue) de la variation de la concentration en phénol sur plusieurs cycles d'utilisation du catalyseur CAT.S25 en absence de lumière UV.....	191

Figure D-14. Données expérimentales (●) et courbes simulées de la variation de la concentration en phénol (courbes continues) et de la capacité d'adsorption (courbes pointillées) du catalyseur CAT.S25 soumis à plusieurs cycles d'utilisation sous éclairage UV alterné	192
Figure D-15. Données expérimentales (●) et courbes simulées de la variation de la concentration en phénol (courbes continues) et de la capacité d'adsorption (courbes pointillées) du catalyseur CAT.S25 soumis à plusieurs cycles d'utilisation en absence de lumière UV	192
Figure D-16. Illustration schématique de la fixation du TiO_2 sur la porosité externe du charbon actif pendant la synthèse des catalyseurs <i>CAT.SX</i> ,	193
Figure D-17. Illustration schématique de l'élimination d'un polluant par le catalyseur <i>CAT.SX</i>	194

Liste des Tableaux

Tableau A-1. Paramètres photoélectroniques des principaux semi-conducteurs testés en photocatalyse, tiré des travaux de Malato et al.[9]	20
Tableau A-2. Composés organiques dégradés par photocatalyse avec du TiO_2 [47].	24
Tableau B-1. Facteurs expérimentaux quantitatifs utilisés pour la synthèse des CA.	71
Tableau B-2. Plan général d'expérimentation pour la synthèse des CA.	73
Tableau B-4. Caractéristique du sol commercial de TiO_2	79
Tableau B-4. Composition macromoléculaire et élémentaire des biomasses.....	88
Tableau B-5. Statistiques globales sur les indices d'adsorption.....	90
Tableau B-6. Tableau ANOVA de l'indice de BM de la « population » des charbons actifs	96
Tableau B-7. Tableau ANOVA de l'indice d'iode.....	96
Tableau B-8. Conditions de synthèse et indice d'iode et de BM des 04 CA présélectionnés	98
Tableau B-9. Données de caractérisation texturale et des fonctions chimiques de surface des quatre CA présélectionnés pour être imprégnés de TiO_2	103
Tableau B-10. Teneur en TiO_2 des matériaux CA- TiO_2 issus des 03 voies de synthèse.....	107
Tableau B-11. Paramètres structuraux des NPs- TiO_2 sur les matériaux CA- TiO_2 issus des différentes familles de catalyseurs	115
Tableau B-12. Paramètres texturaux du CA et des matériaux CA- TiO_2 issus des différentes familles de catalyseurs.....	119
Tableau C-1. Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich des matériaux CAT.SX	140
Tableau C-2 : Paramètre K_L et q_{max} obtenus des isothermes réduites des matériaux CAT.SX	142
Tableau C-3. Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich des matériaux CAT.GX	146
Tableau C-4. Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich des matériaux CAT.GX	147
Tableau C-5 Paramètres de performances et de stabilité des différents catalyseurs	166
Tableau D-1. Paramètres d'évaluation technico économique d'une station solaire de traitement d'un effluent pollué par le phénol à 100 mg.L^{-1} . Comparaison des options d'utilisation du composite CA- TiO_2 et du TiO_2 pur.	200

Nomenclature

<i>A</i>	surface spécifique du composite	m^2
<i>AC</i>	coût d'amortissement	$€.m^{-3}$
<i>a_s</i>	surface de la particule de catalyseur	m^2
<i>b</i>	coefficient d'adsorption du polluant	$L.mg^{-1}$
<i>C</i>	concentration du polluant	$mg.L^{-1}, mole.L^{-1}$
<i>C_o</i>	concentration initiale en polluant	$mg.L^{-1}$
<i>C_e</i>	concentration du polluant dans la solution à l'équilibre d'adsorption	$mg.L^{-1}$
<i>C_e</i>	concentration du polluant dans la solution du $i^{ème}$ point d'isotherme	$mg.L^{-1}$
<i>C_{exp}</i>	concentration expérimentale en polluant	$mg.L^{-1}$
<i>C_{calc}</i>	concentration en polluant numériquement calculée	$mg.L^{-1}$
<i>C_E</i>	coût énergétique	$€.m^{-2}$
<i>C_f</i>	concentration finale du polluant	$mg.L^{-1}$
<i>C_{int}</i>	concentration du polluant à l'interface avec le catalyseur	$mole.m^{-3}$
<i>C_{mp}</i>	concentration du catalyseur	$g.cm^{-3}$
<i>C_p</i>	cout de l'installation par unité de surface	$€.m^{-2}$
<i>C_{pore}</i>	concentration du polluant dans la porosité du catalyseur	$mole.m^{-3}$
<i>CRIT</i>	critère d'optimisation du modèle numérique	/
<i>C_s</i>	concentration du solvant du modèle cinétique L-H	/
<i>C_t</i>	concentration calculée du polluant en phase liquide à un instant <i>t</i> donné	$moles.m^{-3}$
<i>COT</i>	carbone organique total	$Mg.L^{-1}$
<i>C_R</i>	coût de réactif	$€.m^{-2}$
<i>d</i>	diamètre moyen de cristallite TiO ₂	nm
<i>D</i>	nombre annuel de jour de travail	jours
<i>D_e</i>	diffusivité effective dans le milieu microporeux	$(m^2.s^{-1})$
<i>D_L</i>	coefficient de diffusion du polluant	$m^2.s^{-1}$
<i>D_s</i>	coefficient de diffusion de surface du modèle HSDM	$m^2.s^{-1}$
<i>f_c</i>	paramètre lié au rendement d'adsorption	/
<i>g_l</i>	paramètre lié au rendement d'adsorption du rayonnement	/
<i>I</i>	intensité de la lumière	$W.m^{-2}$
<i>I</i>	cout annuel d'amortissement	$€.an^{-1}$
<i>I_{I2}</i>	indice d'iode	$mg.g^{-1}$
<i>I_{BM}</i>	indice de bleu de méthylène	$mg.g^{-1}$
<i>I_{ph}</i>	indice de phénol	$mg.g^{-1}$
<i>I_{UV}</i>	intensité de la lumière UV	$W.m^2$
<i>J</i>	flux de transfert de polluant	$mole.m^{-2}.s^{-1}$
<i>L</i>	cycle de vie de l'installation	année
<i>q_e</i>	quantité adsorbée de polluant moyenne théoriques à l'équilibre	$moles.kg^{-1}$
<i>q_m</i>	quantité adsorbée maximale de polluant dérivée de l'isotherme	$moles.kg^{-1}$
<i>q</i>	quantité adsorbée expérimentale	$mg.g^{-1}$
<i>q_{max}</i>	quantité adsorbée maximale dérivée de l'isotherme	$mg.g^{-1}$
<i>K_F</i>	constante d'adsorption du modèle de Langmuir	$L.g^{-1}$
<i>K_L</i>	constante de Langmuir	$L.mg^{-1}$
<i>K</i>	constante d'adsorption du polluant du modèle L-H	$L.mg^{-1}$
<i>K_{pm}</i>	coefficient de transfert de masse	s^{-1}
<i>K_s</i>	constante d'adsorption du solvant du modèle L-H	/
<i>k_r</i>	constante vitesse de réaction de photodégradation	$mg.L^{-1}.s^{-1}$
<i>k_{ads}</i>	coefficient de cinétique global de transfert	s^{-1}
<i>k</i>	constante de Scherrer	/
<i>k</i>	coefficient de transfert de l'adsorbat	s^{-1}
<i>k'</i>	constante de vitesse apparente	s^{-1}
<i>k_m</i>	coefficient de vitesse	$mg.g^{-1}.min^{-1}$
<i>k_{TO}</i>	constantes de vitesse	$m^3.s^{-1}$
<i>m_{CA}</i>	masse de charbon actif	g
<i>M_t</i>	quantité du polluant en phase adsorbée	mole
<i>n_{exp}</i>	nombre de points expérimentaux	/
<i>OC</i>	coût opérationnel de traitement de l'eau	$€.m^{-3}$
<i>P_E</i>	prix unitaire de l'énergie	$€.kWh^{-1}$

q_e	quantité adsorbée à l'équilibre d'adsorption	mg.g ⁻¹
q_{ei}	quantité adsorbée à l'équilibre d'adsorption du i ^{ème} point d'isotherme	mg.g ⁻¹
$\bar{q}_{e,red}$	quantité moyenne adsorbée dérivée de l'isotherme réduite	mg.g ⁻¹
$\bar{q}_{e,(CAT.SX)}$	quantité adsorbée dérivée de l'isotherme réduite du catalyseur CAT.SX	mg.g ⁻¹
$q_{e_{pm}}$	quantité adsorbée de polluant sur le catalyseur	mg.g ⁻¹
q_t	quantité adsorbée de polluant à un moment t donné	mg.g ⁻¹
r	coordonnée radiale sur une particule d'adsorbant de forme sphérique	m
r_i	vitesse de réaction par unité de volume de la solution	mol.s ⁻¹ . cm ⁻³
r_p	vitesse de dégradation du polluant à l'échelle de la particule	mole.s ⁻¹ .particules ⁻¹
r_{TO}	vitesse de dégradation du polluant à l'échelle de la particule	mole.s ⁻¹ .particules ⁻¹
R	taux d'abattement du polluant	%
R_p	rayon moyen d'un grain d'adsorbant	m
S	surface de la solution irradiée	m ²
S_g	surface spécifique du catalyseur	cm ² .g ⁻¹
S_{pm}	surface irradiée du réacteur	m ²
S_{pm}	surface irradiée par unité de volume du réacteur	m ² .m ⁻³
t	temps de réaction	s ⁻¹
t_0	temps de réaction à l'instant initial	s ⁻¹
t_f	temps de réaction à l'instant final	s ⁻¹
T_W	temps de travail journalier	h
T_C	coût total de traitement	€.m ⁻³
T_t	temps de traitement	h
V	volume de la solution irradiée	m ³
V_{micro}	volume des micropores	cm ³ .g ⁻¹
V_w	volume journalier de l'eau traitée	m ³ .jour ⁻¹
V_t	volume totale des pores	cm ³ .g ⁻¹
V_r	volume du réacteur soumis au rayonnement	m ⁻³
V_T	volume total avec la boucle de recirculation	m ⁻³
W	consommation électrique	kWh
α	constante de vitesse de photodégradation du polluant	m ³ .J ⁻¹
α	coefficient de réaction photocatalytique	m ² .J ⁻¹
α	coefficient d'adsorption de la lumière	cm ² .m ⁻¹ .W ⁻¹
λ	longueur d'onde de la radiation X	nm
ν	vitesse de réaction de photodégradation	mg.L ⁻¹ .s ⁻¹
θ	fraction du matériau couverte par l'adsorbat	mg.s ⁻¹
θ	angle de Bragg	radian
ρ	flux du rayonnement UV	Photons.m ⁻² .s ⁻¹
δ_L	épaisseur de la couche limite diffuse	m

Abréviations

ANOVA	Analyse des Variances
ATG	Analyse Thermo Gravimétrique
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BE	Bois d'Eucalyptus
BJH	Barett-Joyner-Halenda
BM	Bleu de Méthylène
CA	Charbon Actif
CAT.GX	Catalyseur dérivé de l'imprégnation du CA par le gel de TiO ₂
CAT.SX	Catalyseur dérivé de l'imprégnation du CA par la suspension de NPs de TiO ₂
CAT.SBX	Catalyseur dérivé de l'imprégnation directe de la biomasse par la suspension de NPs-TiO ₂
CEPIC	Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique
CK	Coques de Karité
CPC	Concentrated Parabolique Compounds
DEEE	Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques
DRK	Dubinin-Radushkevitch-Kaneger
DRX	Diffraction aux Rayons X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
GC	Gas Chromatography
HSDM	Homogeneous Surface Diffusion Model
IEM	Institut Européen des Membranes de Montpellier
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
IUPAC	International Union for pure and Applied Chemistry
LBEB	Laboratoire Biomasse Energie Biocarburant de 2iE Ouagadougou
L-H	Langmuir-Hinshelwood
LDF	Linar Driving Force
LVREA	Local Volumetric Rate of Energy Adsorption
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MS	Mass Spectroscopy
NPs	Nanoparticules
ODD	Objectifs pour le Développement Durable
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PDM	Pore Diffusion Model
pH	Potentiel d'Hydrogène
PME	Petite et Moyenne Entreprise
PSDM	Pore Surface Diffusion Model
PMMA	Polymethyl metacrylate
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
PROMES	Laboratoire PRocédés Matériaux Energie Solaire de Parpignan
TiO ₂ /G	Oxyde de titane pur obtenu par voie sol gel
TiO ₂ /S	Oxyde de titane pur obtenue à partir des suspensions commerciales de nanoparticules
TIP	Titanium Isopropoxide
UNICEF	United Nation International Children's Emergency Fund
UNEP	United Nation Environment Program
UV	Ultrat Violet
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Annexes

Annexe A.1.

Normes et rejets des grands groupes de polluants par le secteur industriel en France

Polluants		Seuil de déclaration*	Moyenne des tonnages déclarés 2004-2009	Secteurs industriels les plus émetteurs (moyenne 2004-2009)
Indices de matières oxydables	Demande chimique en oxygène (DCO)	150 t/an	285 502	Industries agroalimentaires (49,2 %)
	Demande biologique en oxygène (DBO5)	43 t/an	94 444	Industries agroalimentaires (67,5 %)
Macropolluants	Azote total (N)	50 t/an	13 152	Industries chimiques (48,6 %)
	Phosphore total (P)	2 t/an	2 293	Industries agroalimentaires (50,4 %)
Micropolluants minéraux	Aluminium et ses composés (Al)	2t/an	19 515	Métallurgie (96,5 %)
	Arsenic et ses composés (As)	5 kg/an	2	Industries chimiques (45,7 %)
	Cadmium et ses composés (Cd)	0 kg/an	0,6	Métallurgie (32,3 %)
	Chrome et ses composés (Cr)	50 kg/an	522	Métallurgie (89,3 %)
	Chromoe hexavalent et ses composés	30 kg/an	2,5	Métallurgie (83,7 %)
	Cuivre et ses composés (Cu)	50 kg/an	24	Industrie chimique (38,7 %)
	Cyanures (CN total)	50 kg/an	17	Industrie chimique (58,2 %)
	Etain et ses composés (Sn)	200 kg/an	4,3	Industrie chimique (49,2 %)
	Fer et ses composés (Fe)	3 t/an	84 778	Métallurgie (96,7 %)
	Manganèse et ses composés (Mn)	500 kg/an	258	Industrie chimique (50,6 %)
	Mercure et ses composés (Hg)	0 kg/an	0,2	Industrie chimique (33,6 %)
	Nickel et ses composés (Ni)	0 kg/an	28,1	Métallurgie (31,9 %)
	Plomb et ses composés (Pb)	0 kg/an	19,7	Métallurgie (79,5 %)
	Zinc et ses composés (Zn)	100 kg/an	156	Industrie chimique (46,2 %)
Hydrocarbures	Composés organohalogénés (AOX)	1 t/an	414	Industries du bois et du carton (63,3 %)
	Hydrocarbures (C total)	10 t/an	192	Cokéfaction et raffinage (54 %)
	Phénols (C total)	20 kg/an	90,2	Industrie chimique (71,4 %)
Ions majeurs	Chlorures (Cl total)	2 000 t/an	1 379 753	Fabrication d'autres produits minéraux non métalliques (63,3 %)
	Dichlorométhane (DCM - Chlorure de méthylène)	0 kg/an	25,7	Industrie chimique (38,3 %)
	Fluorures (F total)	2 t/an	1 242	Industrie chimique (71,8 %)
	Sulfates	1 500 t/an	194 857	Industrie chimique (86,1 %)
Turbidité	Matières en suspension (MES)	300 t/an	321 608	Métallurgie (75,2 %)

Annexe A-2

Techniques avancées de régénération des CA (Sheintuch et Matatov-Meytal, 1999)

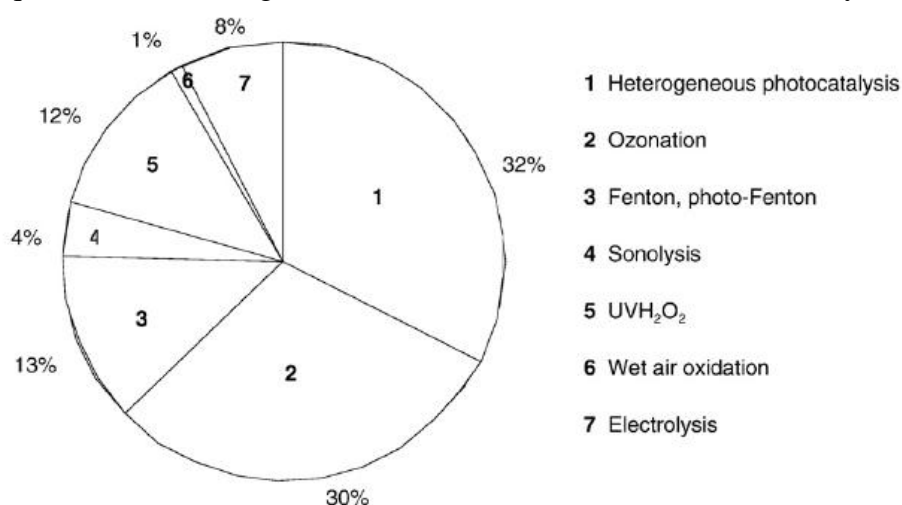
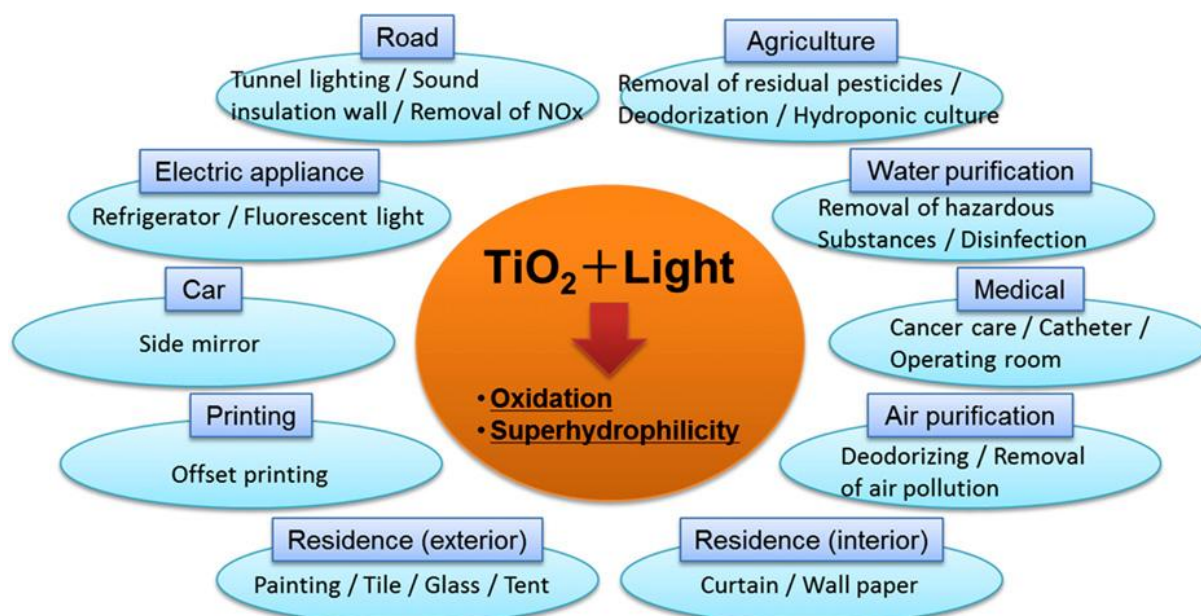


Fig. 3. Distribution of AOPs tested for pharmaceutical degradation. Publications as in Table 2.

Les différentes applications de l'utilisation du TiO₂ en photocatalyse solaire selon Nakata et al. 2012



Annexe B-1

Conditions de synthèse et indices d'adsorption des CA élaborés

CA	Biomasse	Agent activant	Plan expérimental			Plan d'expérience			Indice d'iode	Indice de BM	Ind. De phénol
			X ₁	X ₂	X ₃	U ₁ (mol.L ⁻¹)	U ₂ (°C)	U ₃ (°C.min ⁻¹)			
CA.ch.381	CK	H ₃ PO ₄	1	1	-1	3	800	3	897,636	22,858	16,29
CA.ch.382	CK	H ₃ PO ₄	1	1	1	3	800	3	519,684	19,929	5,268
CA.ch.141	CK	H ₃ PO ₄	-1	-1	-1	1	400	1	425,196	11,752	0,52
CA.ch.142	CK	H ₃ PO ₄	-1	-1	1	1	400	1	496,062	10,458	0,47
CA.ch.182	CK	H ₃ PO ₄	-1	1	1	1	800	1	708,66	20,635	28,44
CA.ch.181	CK	H ₃ PO ₄	-1	1	-1	1	800	1	700,269	18,262	24,659
CA.ch.341	CK	H ₃ PO ₄	1	-1	-1	3	400	3	543,306	2,129	15,67
CA.ch.342	CK	H ₃ PO ₄	1	-1	1	3	400	3	590,55	2,211	12,63
CA.bh.382	BE	KOH	1	1	1	3	800	3	779,526	17,986	33,43
CA.bh.342	BE	KOH	1	-1	1	3	400	3	803,148	14,87	26,83
CA.bh.381	BE	KOH	1	1	-1	3	800	3	685,038	23,529	35,12
CA.bh.341	BE	KOH	1	-1	-1	3	400	3	779,526	13,235	19,93
CA.bh.181	BE	KOH	-1	1	-1	1	800	1	708,66	7,964	32,91
CA.bh.142	BE	KOH	-1	-1	1	1	400	1	614,172	2,129	14,56
CA.bh.182	BE	KOH	-1	1	1	1	800	1	944,88	16,317	38,08
CA.bh.141	BE	KOH	-1	-1	-1	1	400	1	763,365	14,361	23,2
CA.ck.342	CK	H ₃ PO ₄	1	-1	1	3	400	3	732,282	22,698	6,45
CA.ck.381	CK	H ₃ PO ₄	1	1	-1	3	800	3	661,416	18,470	15,77
CA.ck.382	CK	H ₃ PO ₄	1	1	1	3	800	3	708,66	19,741	8,54
CA.ck.141	CK	H ₃ PO ₄	-1	-1	-1	1	400	1	732,282	23,682	3,88
CA.ck.341	CK	H ₃ PO ₄	1	-1	-1	3	400	3	755,904	19,435	2,95
CA.ck.181	CK	H ₃ PO ₄	-1	1	-1	1	800	1	779,526	19,023	32,06
CA.ck.142	CK	H ₃ PO ₄	-1	-1	1	1	400	1	519,684	11,553	0,74
CA.ck.182	CK	H ₃ PO ₄	-1	1	1	1	800	1	897,636	20,223	42,01
CA.bk.182	BE	KOH	-1	1	1	1	800	1	566,928	15,219	12,39
CA.bk.141	BE	KOH	-1	-1	-1	1	400	1	590,55	22,341	2,28
CA.bk.142	BE	KOH	-1	-1	1	1	400	1	661,416	23,294	1,91
CA.bk.341	BE	KOH	1	-1	-1	3	400	3	921,258	19,717	4,49
CA.bk.181	BE	KOH	-1	1	-1	1	800	1	685,038	22,729	11,6
CA.bk.381	BE	KOH	1	1	-1	3	800	3	779,526	24,082	28,66
CA.bk.342	BE	KOH	1	-1	1	3	400	3	669,413	10,455	4,17
CA.bk.382	BE	KOH	1	1	1	3	800	3	850,392	23,447	23,2

Annexe B-2

Equipements utilisés pour la caractérisation structurale et texturale des CA et des matériaux CA-TiO₂



Microscope électronique à Balayage, modèle *Hitachi S-4800* (IEM)



Spectrophotomètre infrarouge marque *Nicolet 710* (IEM)



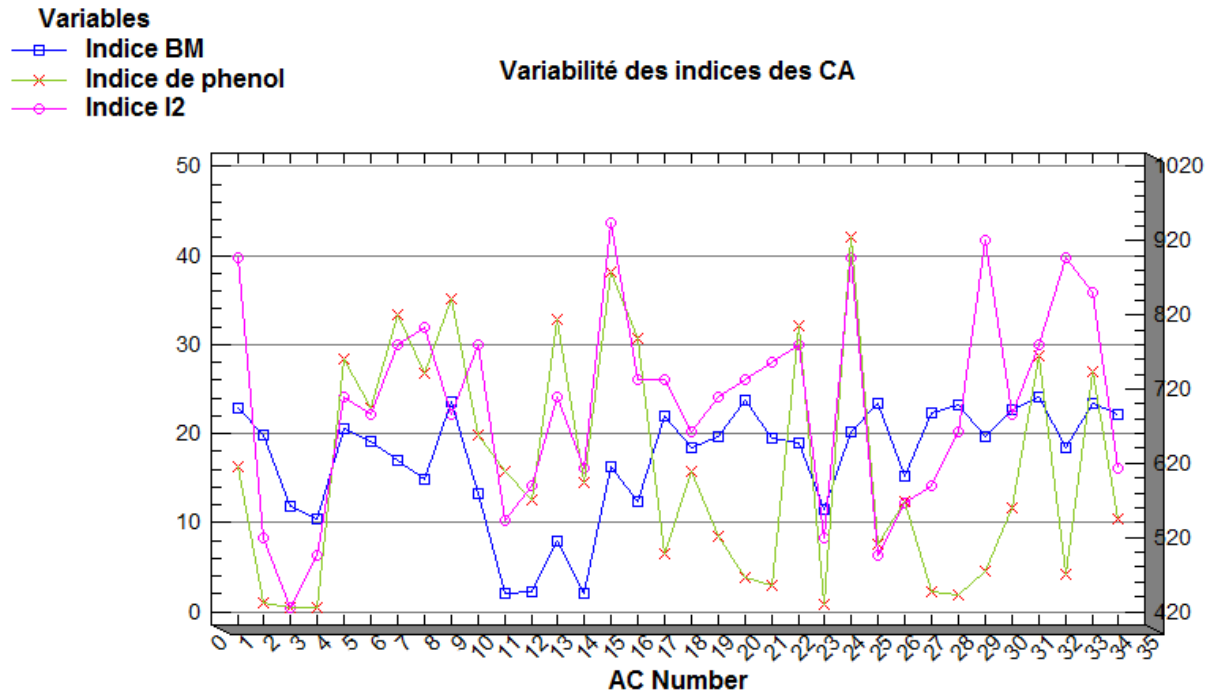
Appareil de Diffraction aux rayons X modèle *Panalytical X'Pert Pro MPD* (PROMES Odeillo)



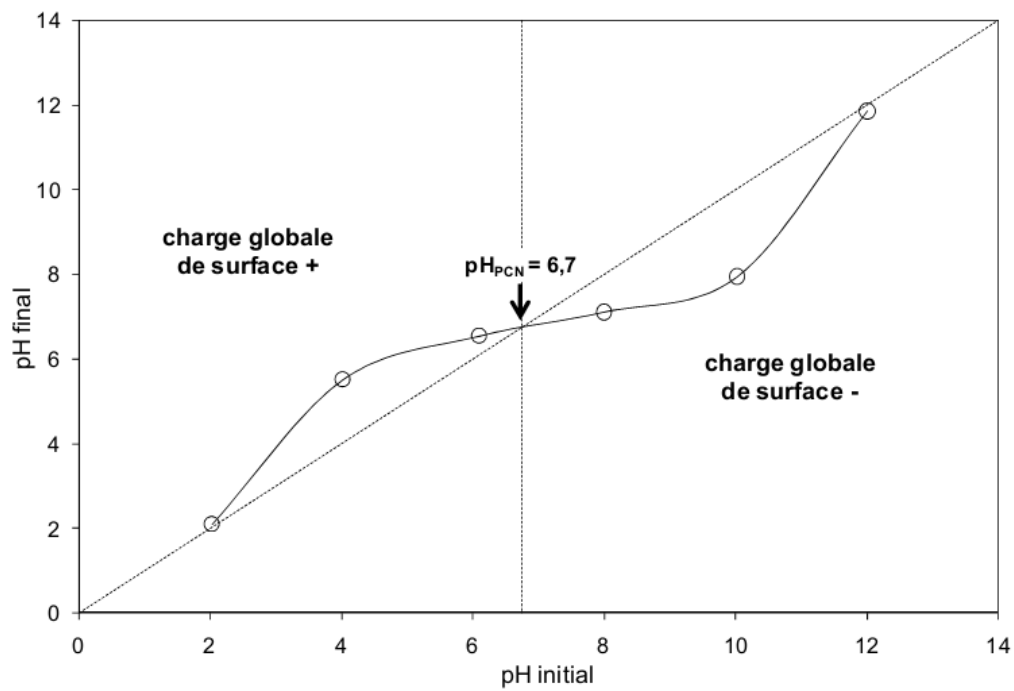
spectrophotomètre XPS *Thermo Electron ESCALAB 250* (Institut Charles Gerhardt)

Annexe B-3

Variation des indices d'adsorption dans la population de CA



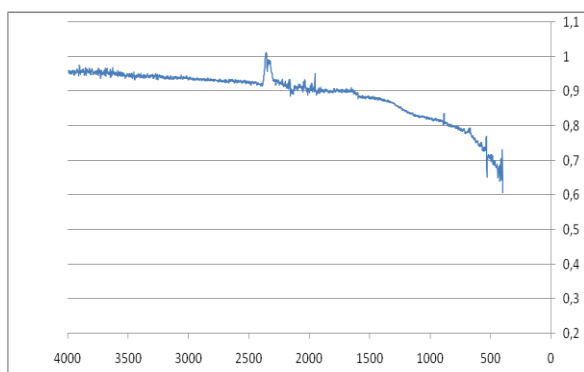
Principe de détermination du pH de point de charge nulle (pH_{pcn})



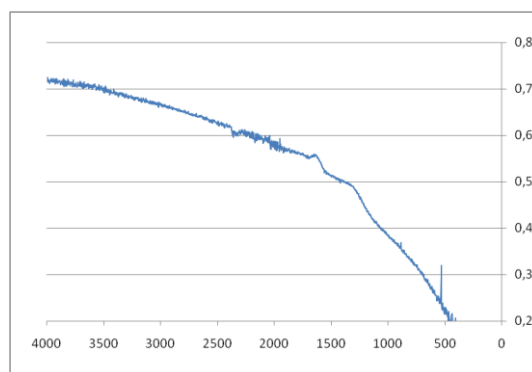
Annexe B-4

Spectres infrarouge à réflectance totale atténuée sur support en diamant, matériaux(a)
CA.ch.381 (b) CA.bh.182 (c) CA.ck182 (d) CA.bk.342 et (e) CAcommercial

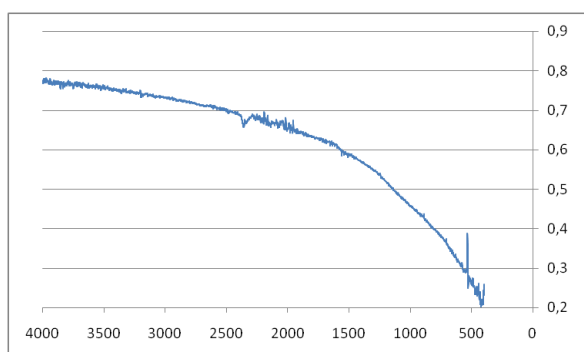
(a)



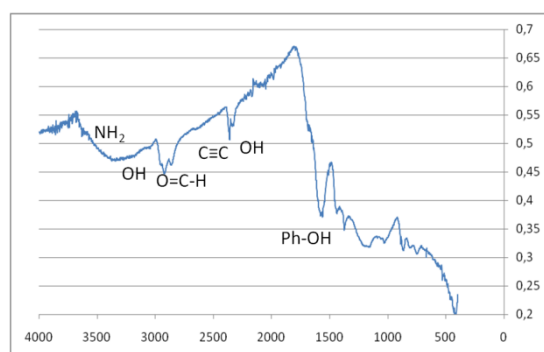
(b)



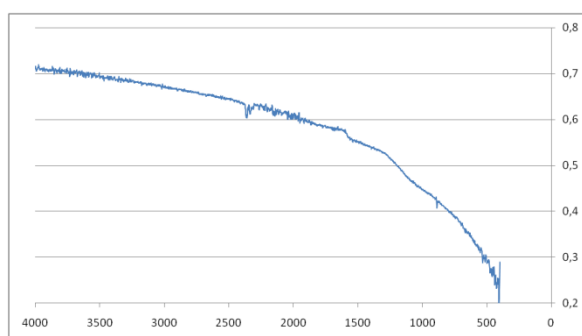
(c)



(d)



(e)



Annexe B.5 :

Fiche technique du sol commercial de TiO₂



Description: CristalACTIV™ S5-300A is a stable aqueous dispersion (sol) of ultrafine TiO₂ particles

Key Features:

- Low sulfate content
- High surface area
- Acidic

Applications: CristalACTIV™ S5-300A is recommended for evaluation in:

- Photocatalytic applications
- Post-combustion catalysts for gasoline and diesel engines
- High performance catalysts
- Specialty pigments
- Electronic applications

Typical Properties: This document does not constitute a specification.
Product Specifications are available on request.

• Crystal form:	anatase
• TiO ₂ content:	~ 20 wt%
• pH:	~ 1.0
• Surface area (dry):	~ 330 m ² /g

Safety and Regulatory information: For Safety, Storage, Handling, Labeling and Transportation guidelines as well as for Chemical Inventory status, Regulatory status and Classification refer to the Safety Data Sheet.

EUROPE - MIDDLE EAST - AFRICA - ASIA/PACIFIC

24, rue du sentier
Paris F 75002 France
Phone: +33.1.5504.8930
Fax: +33.1.5504.8940

AMERICAS

20 Wight Avenue - Suite 100
Hunt Valley, MD 21030 USA
Phone: +1.410.229.4441
Fax: +1.410.229.4415

Unless otherwise provided by applicable law, nothing contained in this literature shall be deemed a representation or warranty of any kind, either expressed or implied. The recommendations and suggestions given in this literature are presented for your own investigation and verification. Products discussed are sold only on the basis of conforming to specifications, but without warranty, expressed or implied, in law or in fact, of merchantability or fitness for a particular purpose and upon the condition that purchasers make their own tests to determine the suitability of such products for their particular purposes. Statements concerning the possible use of our products or processes described are not intended as recommendations or permission to use the same in the infringement of any patent, or to practice a patented invention without a license. By reason of a lack of knowledge as to specific and uses of this product, no representation or warranty is made as to the conformance of the product with food contact laws or regulations. See the Safety Data Sheet (SDS) for this product for safety information prior to use.
This document does not constitute a specification. Product Specifications are available on request. www.cristal.com 03/12 Performance Chemicals – Global

Annexe C-1

Spectre d'émission solaire caractéristique d'une journée ensoleillée au mois de juillet 2013, au site du laboratoire PROMES à Perpignan

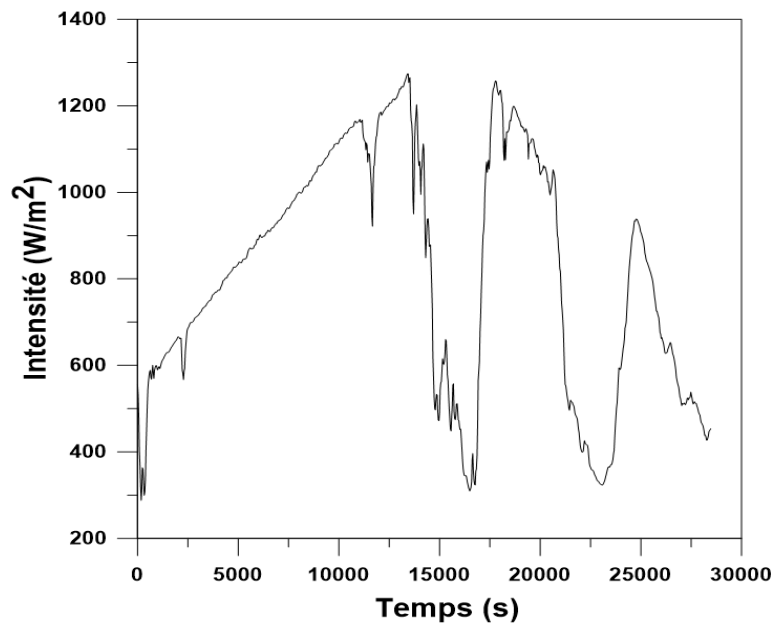


Schéma des différentes couches d'un filtre seringue utilisé pour la séparation des catalyseurs dans les solutions utilisées

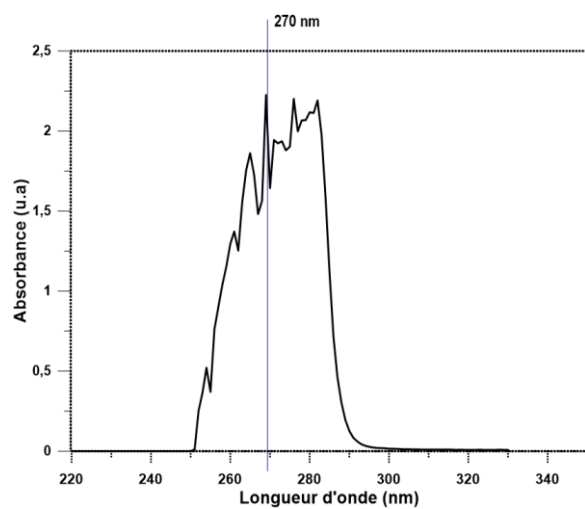


Annexe C-2

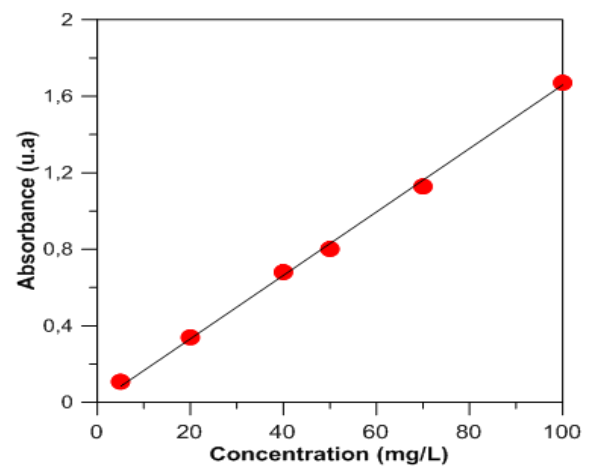
(a) Spectre d'absorption du phénol dans le domaine de l'UV

(b) Courbe d'étalonnage pour la détermination des concentrations en phénol

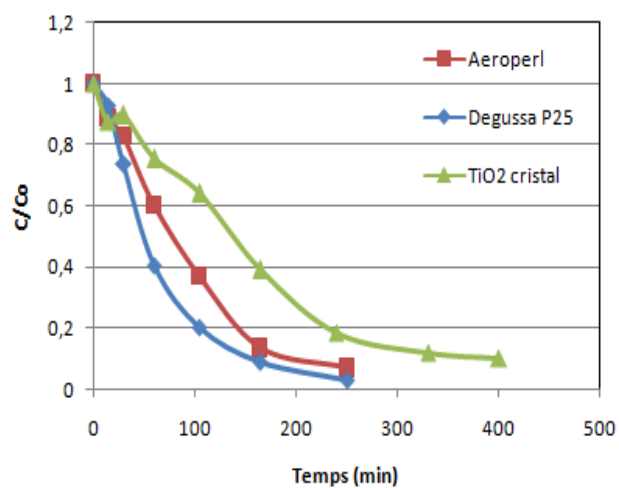
(c) Cinétiques de photodégradation du phénol par 03 types de TiO_2 pur



(a)



(b)



(c)

Annexe C-3

Détermination des erreurs représentées sur les courbes d'isothermes d'adsorption du phénol

Les incertitudes sont calculées sur la concentration du phénol en solution (C) et la capacité d'adsorption (q).

Les incertitudes tiennent compte des erreurs théoriques et expérimentales.

L'incertitude liée à la concentration en phénol est donnée par la formule

$$\Delta C = \sqrt{(\Delta C_{\text{théorique}})^2 + (\Delta C_{\text{expérimentale}})^2}$$

$\Delta C_{\text{expérimentale}} = 1,3$; correspond à la variance calculée sur une série de mesures expérimentales

L'erreur relative théorique liée à la concentration du phénol ($\frac{\Delta C}{C}$) est donnée par l'équation

$$\frac{\Delta C_{\text{théorique}}}{C} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V}$$

$\frac{\Delta m}{m} = 0,005$, l'erreur liée à la mesure des masses du phénol (incertitude de la balance)

$\frac{\Delta V}{V} = 0,001$, l'erreur liée à la mesure des volumes de solutions traitées (incertitude lue sur le

bécher)

$$\frac{\Delta C_{\text{théorique}}}{C} = 0,006 \quad \text{et} \quad \Delta C_{\text{théorique}} = 0,171$$

$\Delta C = \sqrt{1,3^2 + 0,171^2} = 1,146$, en considérant la moyenne statistique des concentrations mesurées

$$\frac{\Delta C}{C} = 0,04025, \text{ soit } 4,025 \% \text{ des valeurs mesurées}$$

L'incertitude liée à la capacité d'adsorption est donnée par la formule

$$\frac{\Delta q}{q} = 2 \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m}{m}$$

$$\frac{\Delta q}{q} = 2 \times 0,04025 + 0,005 + 0,001 = 0,0086, \text{ soit } 8,6 \% \text{ des valeurs mesurées.}$$

Annexe D-1.

Courbes linéarisées du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood ramené au modèle de premier ordre, et appliqué aux matériaux *CAT.SX*.

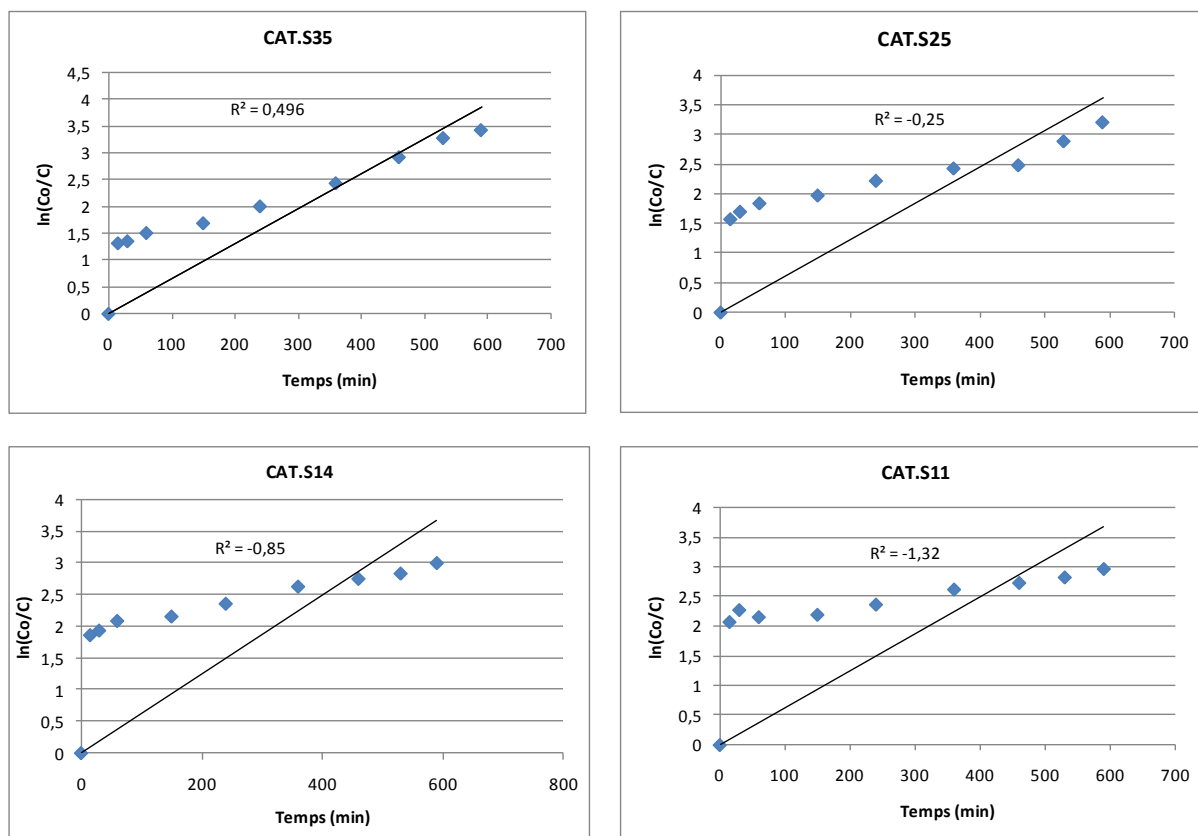
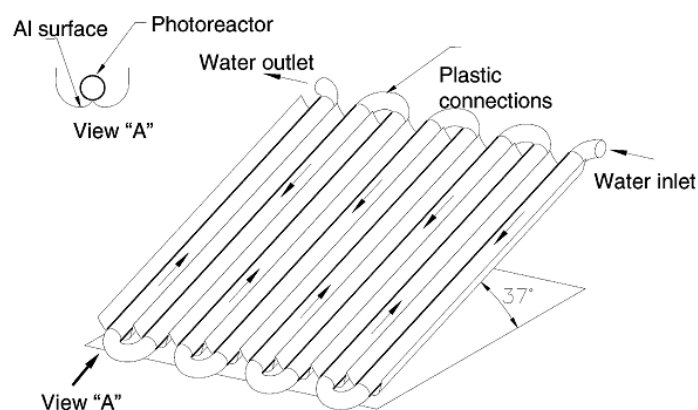


Schéma d'un photoréacteur à collecteurs composés paraboliques



Annexe D-2.

Niveau d'ensoleillement des pays du continent africain.

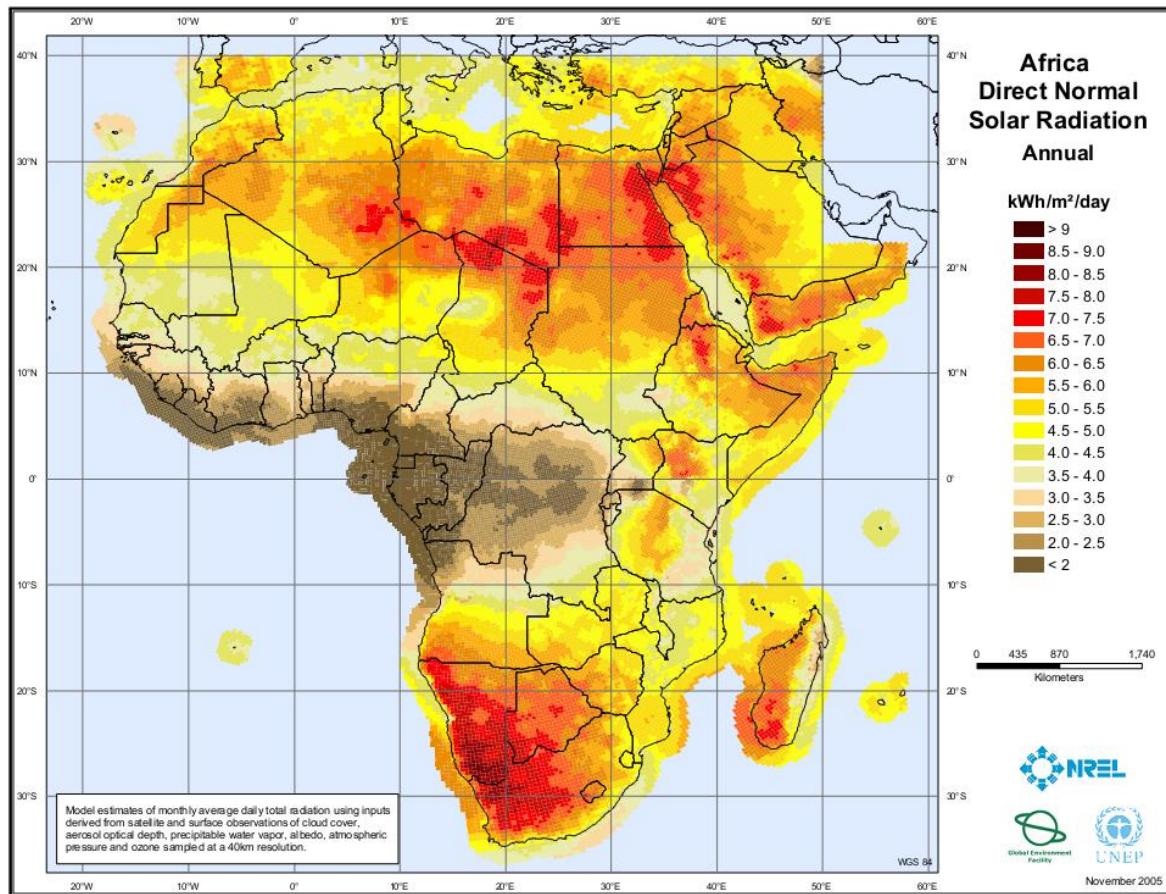


Tableau de codification des matériaux composites CA-TiO₂

Voie de synthèse	Imprégnation du CA avec des suspensions de NPs-TiO ₂				Imprégnation du CA avec du gel de TiO ₂			Biomasse imprégnée de NPs-TiO ₂	
échantillon	CAT.S11	CAT.S14	CAT.S25	CAT.S34	CAT.G35	CAT.G46	CAT.G53	CAT.SB21	CAT.SB.37
Teneur TiO ₂ (%)	11	14	25	34	35	46	53	21	37

Résumé

L'utilisation de matériaux composites présentant une double fonction adsorption-photodégradation vis-à-vis des polluants biorécalcitrants est une solution prometteuse pour le traitement de l'eau par voie solaire. Dans ce travail, des matériaux composites charbons actifs – TiO_2 (CA- TiO_2) sont élaborés suivants trois méthodes simples à partir de biomasses disponibles dans la sous-région de l'Afrique de l'Ouest. Les charbons actifs (CA) obtenus après pyrolyse des biomasses développent une texture poreuse qui se modifie ensuite en fonction de la voie de fixation des nanoparticules de TiO_2 (NPs- TiO_2) mise en œuvre pour l'obtention des matériaux composites. Parmi les trois voies étudiées, l'imprégnation du CA avec le sol de NPs- TiO_2 préformées conduit à des matériaux (CAT.SX) avec du TiO_2 réparti de façon homogène à la surface externe de la structure poreuse du CA. Cette microtexture permet un couplage effectif des propriétés d'adsorption et de photodégradation, favorables aux performances de dépollution évaluées à l'échelle de laboratoire sur des solutions de phénol à 100 mg.L^{-1} . En revanche, les composites obtenus par fixation des NPs- TiO_2 sur du CA par voie sol-gel (CAT.GX), ou par pyrolyse directe de biomasse pré-imprégnée de NPs- TiO_2 (CAT.SBX) présentent des performances de dépollution moins élevées, associées à une faible accessibilité des NPs- TiO_2 ainsi que des surfaces spécifiques moins développées. Les cinétiques d'élimination du polluant obtenues après plusieurs cycles successifs d'utilisation des catalyseurs CAT.SX ont été correctement simulées avec un modèle dont le formalisme tient compte de la double fonctionnalité des catalyseurs. Ce modèle permet d'envisager le dimensionnement d'installations solaires en condition réelle d'utilisation de ces nouveaux catalyseurs en zones fortement ensoleillées.

Mots-clés : biomasse tropicale, composites CA- TiO_2 , photocatalyse solaire, adsorption, eau polluée, biorécalcitrants.

Abstract

The development of composite materials with a dual functionality adsorption/photodegradation towards biorefractory pollutants is a promising issue for solar water treatment. In this work, AC- TiO_2 composite materials have been synthesized through three novel routes based on the conversion of typical biomasses, abundantly found in the subsaharian African sunny areas. Biomass pyrolysis derived activated carbon (AC) developed a porous structure which is modified according to the method used to fix TiO_2 nanoparticles (TiO_2 -NPs). AC impregnated with a TiO_2 -NPs suspension sol provides composite materials (CAT.SX) with regularly deposited TiO_2 -NPs at the external surface of AC porous texture, resulting to an effective coupling of adsorption/photodegradation properties towards phenol elimination in 100 mg.L^{-1} polluted water, carried out on lab scale experiments. Composites materials obtained using sol-gel route for TiO_2 -NPs fixation on AC (CAT.GX), or obtained after direct pyrolysis of TiO_2 -NPs impregnated biomass (CAT.SBX), exhibited lesser decontamination performances which were associated to poor accessibility of TiO_2 -NPs together with less developed surface areas. Pollutant elimination kinetics curves depicted after recycling of CAT.SX over several running water treatment was successfully simulated with a mathematical model specifically designed to take into consideration the dual functionalities of the composite materials. The established model is a promising attempt for future dimensioning of real solar water treatment plants, operating in sunny areas with the new composite catalysts.

Mots-clés : tropical biomass, AC- TiO_2 composites, solar photocatalysis, adsorption, polluted water, biorefractories.